

Amorphes Aluminiumchlorofluorid und -bromofluorid — die stärksten bekannten festen Lewis-Säuren

Charakterisierung von Struktur und Oberfläche mit
spektroskopischen und chemischen Methoden

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)
im Fach Chemie

eingereicht an der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I
Humboldt-Universität zu Berlin

von
Herr Dipl.-Chem. Thoralf Krahle
geboren am 12.12.1975 in Halle/Saale

Präsident der Humboldt-Universität zu Berlin:
Prof. Dr. Jürgen Mlynek

Dekan der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I:
Prof. Thomas Buckhout, PhD

Gutachter:

- (1) Prof. Dr. Erhard Kemnitz
- (2) Prof. Dr. Reinhard Stößer

eingereicht am: 10. Juni 2005
Tag der mündlichen Prüfung: 14. Juli 2005

Abstract

The solid non-crystalline Lewis acid aluminum chlorofluoride (ACF, $\text{AlCl}_x\text{F}_{3-x}$, $x \approx 0.05 \dots 0.3$) has the highest Lewis acidity of any heterogeneous catalyst known so far. It reaches the acidity of SbF_5 and in some cases even exceeds it.

In this work the bulk structure of ACF and of the very similar compound aluminium bromofluoride (ABF, $\text{AlBr}_x\text{F}_{3-x}$) was studied by IR, ESR, NMR, and X-ray absorption spectroscopy. The surface of the compounds was investigated by adsorption of gases at low temperatures, as well as by IR and ESR spectroscopy of adsorbed probe molecules. The thermal behavior of these non-crystalline compounds was followed by DTA. The Lewis acidity of small model compounds was studied by NMR spectroscopy and *ab initio* calculations. All data were compared to those of well characterized known samples of the different modifications of AlF_3 .

The combined results of the measurements of both solid phases allow to set up a structure model for these compounds which can explain most of the spectroscopic data and the extraordinary high Lewis acidity. Both phases are very similar to each other. The occurrence of the heavier halogen (Cl, Br) causes a perturbation of the network and prevents it from forming ordered structures. The degree of disorder of these phases is higher than for any other known compounds of aluminum fluoride. This results in a disordered surface which leads to coordinatively unsaturated aluminum at the surface. The acidic centers of ACF and ABF are stronger than in any other aluminum containing Lewis acid.

Keywords:

Amorphous Aluminum Fluoride, Solid Lewis Acids, Acidic Surfaces, Heterogeneous Catalysis

Zusammenfassung

Die feste nichtkristalline Lewis-Säure Aluminiumchlorofluorid (ACF, $\text{AlCl}_x\text{F}_{3-x}$, $x \approx 0.05 \dots 0.3$) hat die höchste bisher bekannte Lewis-Acidität aller heterogenen Katalysatoren. Sie erreicht die Stärke von SbF_5 und übertrifft sie in manchen Fällen sogar.

In dieser Arbeit wurden die Bulk-Struktur des ACF und der sehr ähnlichen Verbindung Aluminiumbromofluorid (ABF, $\text{AlBr}_x\text{F}_{3-x}$) mittels IR-, ESR-, NMR- und Röntgenabsorptionsspektroskopie studiert. Die Oberfläche der Verbindungen wurde durch die Adsorption von Gasen bei niedrigen Temperaturen untersucht, sowie durch IR- und ESR-Spektroskopie adsorbierter Sondenmoleküle. Das thermische Verhalten dieser nichtkristallinen Verbindungen wurde mittels DTA verfolgt. Die Lewis-Acidität kleiner Modellverbindungen wurde NMR-spektroskopisch und mit *ab initio* Methoden untersucht. Alle Daten wurden mit denen der gut charakterisierten und bekannten Modifikationen des AlF_3 verglichen.

Die kombinierten Ergebnisse der Messungen an beiden festen Phasen erlauben die Entwicklung eines Strukturmodells für diese Verbindungen, das die meisten spektroskopischen Daten und die außergewöhnlich hohe Lewis-Acidität erklären kann. Beide Phasen sind sehr ähnlich zueinander. Das Vorhandensein des schwereren Halogens (Cl, Br) erzeugt eine Störung des Netzwerkes und verhindert die Ausbildung geordneter Strukturen. Der Grad der Unordnung in diesen Phasen ist höher als bei allen anderen Verbindungen des Aluminiumfluorids. Daraus resultiert eine gestörte Oberfläche, was wiederum zu koordinativ ungesättigtem Aluminium an der Oberfläche führt. Die sauren Zentren in ACF und ABF sind stärker als in anderen aluminiumhaltigen Lewis-Säuren.

Schlagwörter:

Amorphes Aluminiumfluorid, Feste Lewis-Säuren, Acide Oberflächen, Heterogene Katalyse

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Einleitung | 1 |
| 2 | Literaturüberblick und Zielstellung | 3 |
| 2.1 | Einführung | 3 |
| 2.2 | Überblick über Aluminiumfluorid | 3 |
| 2.2.1 | Strukturen | 3 |
| 2.2.2 | Amorphe Aluminiumfluoride | 8 |
| 2.2.3 | Aluminiumfluorid in der heterogenen Katalyse | 8 |
| 2.3 | Aluminiumchlorofluorid (ACF) | 9 |
| 2.3.1 | Allgemeine Eigenschaften | 9 |
| 2.3.2 | Einsatz als Katalysator | 10 |
| 2.3.3 | Vorteile von ACF gegenüber Antimonpentafluorid | 12 |
| 2.4 | Die Stärke von Lewis-Säuren — die pF-Skala | 13 |
| 2.5 | Zielstellung der Arbeit | 14 |
| 2.5.1 | Anliegen | 14 |
| 2.5.2 | Zu untersuchende Proben | 15 |
| 2.5.3 | Anzuwendende Methoden | 15 |
| 3 | Synthese | 17 |
| 3.1 | Vorüberlegungen | 17 |
| 3.1.1 | Energetische Betrachtungen | 17 |
| 3.1.2 | Syntheseverfahren | 19 |
| 3.1.3 | Test auf katalytische Aktivität | 20 |
| 3.2 | Ergebnisse der Fluorierungsreaktionen an Aluminiumhalogeniden | 21 |
| 3.2.1 | Fluorierung von Aluminiumchlorid | 21 |
| 3.2.2 | Fluorierung von Aluminiumbromid | 21 |
| 3.2.3 | Fluorierung von Aluminiumjodid | 22 |
| 3.2.4 | Partielle Fluorierung | 22 |
| 3.3 | Senkung des Chloridgehaltes in ACF | 23 |
| 3.3.1 | Thermische Behandlung | 23 |
| 3.3.2 | Reaktion mit Xenondifluorid | 24 |
| 3.3.3 | Reaktion mit elementarem Fluor | 24 |
| 3.4 | Fluorierung von Galliumhalogeniden | 24 |
| 3.5 | Zusammenfassung | 25 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 4 | Charakterisierung des Bulk | 27 |
| 4.1 | Einführung | 27 |
| 4.2 | Infrarotspektroskopie (FTIR) | 28 |
| 4.2.1 | Einführung | 28 |
| 4.2.2 | Ergebnisse und Auswertung | 28 |
| 4.3 | NMR-Spektroskopie | 30 |
| 4.3.1 | Einführung | 30 |
| 4.3.2 | Fluor-NMR | 31 |
| 4.3.3 | Aluminium-NMR | 36 |
| 4.4 | Röntgenabsorption | 40 |
| 4.4.1 | Einführung | 40 |
| 4.4.2 | XANES | 41 |
| 4.4.3 | EXAFS | 43 |
| 4.5 | ESR-Spektroskopie | 45 |
| 4.5.1 | Einführung | 45 |
| 4.5.2 | Eisen als Sonde | 46 |
| 4.5.3 | Messergebnisse | 47 |
| 4.5.4 | Auswertung | 47 |
| 4.6 | Kurze Zusammenfassung | 50 |
| 5 | Thermisches Verhalten | 51 |
| 5.1 | Einführung | 51 |
| 5.2 | Thermoanalyse | 52 |
| 5.2.1 | Messmethodik | 52 |
| 5.2.2 | Ergebnisse | 52 |
| 5.3 | Weitere Methoden | 54 |
| 5.3.1 | XRD | 54 |
| 5.3.2 | Katalytische Aktivität | 55 |
| 5.3.3 | Emission flüchtiger Bestandteile | 55 |
| 5.3.4 | Farbliche Veränderungen | 56 |
| 5.4 | Diskussion der Ergebnisse | 56 |
| 6 | Charakterisierung der Oberfläche | 59 |
| 6.1 | Einführung | 59 |
| 6.2 | Adsorptions- und Desorptionsisothermen | 60 |
| 6.2.1 | Theorie | 60 |
| 6.2.2 | Messergebnisse | 61 |
| 6.2.3 | Auswertung | 62 |
| 6.2.4 | Zusammenfassung zur Texturanalyse | 70 |
| 6.3 | Charakterisierung der reaktiven Zentren | 70 |
| 6.3.1 | Allgemeines | 70 |
| 6.3.2 | Messungen | 73 |
| 6.3.3 | Auswertung und Vergleich | 75 |
| 6.3.4 | Zusammenfassung zu den reaktiven Zentren | 78 |
| 6.4 | Adsorption von Phenoxylradikalen | 78 |
| 6.4.1 | Motivation | 78 |
| 6.4.2 | Theorie | 79 |
| 6.4.3 | Messung & Simulation | 80 |
| 6.4.4 | Auswertung | 82 |

| | | |
|-----------|---|------------|
| 6.5 | Kurze Zusammenfassung | 83 |
| 7 | Der Einfluss von Chlor und Brom auf die Lewis-Acidität | 84 |
| 7.1 | Möglichkeiten zur Quantifizierung | 84 |
| 7.2 | Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment | 85 |
| 7.3 | Eigene Experimente und Berechnungen | 87 |
| 7.4 | Diskussion der Lewis-Acidität der Trihalogenide | 89 |
| 7.4.1 | Einfluss des Metalls | 89 |
| 7.4.2 | Einfluss des Halogens | 90 |
| 7.5 | Konsequenzen für ACF und ABF | 91 |
| 8 | Diskussion der Struktur von ACF und ABF | 93 |
| 8.1 | Bulk-Strukturmodell von ACF und ABF | 93 |
| 8.1.1 | Ähnlichkeit von ACF und ABF | 93 |
| 8.1.2 | Ein mikroskopisches Strukturmodell | 93 |
| 8.1.3 | Konsequenzen des Modells | 95 |
| 8.2 | Die Oberfläche von ACF und ABF | 96 |
| 8.2.1 | Allgemeine Prinzipien | 96 |
| 8.2.2 | Qualitative Beschreibung der Oberfläche von ACF und ABF | 97 |
| 9 | Zusammenfassung | 99 |
| 10 | Experimenteller Teil | 102 |
| 10.1 | Verwendete Geräte | 102 |
| 10.2 | Herkunft und Reinheit der Chemikalien | 104 |
| 10.3 | Beschreibung der Methoden | 105 |
| 10.3.1 | Isomerisierung von BFC 216baB2 | 105 |
| 10.3.2 | PAS-FTIR-Spektren adsorbierter Probenmoleküle | 105 |
| 10.3.3 | TPD von Ammoniak | 106 |
| 10.3.4 | ESR-Spektren adsorbierter DBPC-Radikale | 106 |
| 10.3.5 | ESR-Spektren von bestrahltem Tetrachlormethan | 106 |
| 10.3.6 | NMR-Spektren der Addukte mit Crotonaldehyd | 107 |
| 10.3.7 | Berechnung der Fluoridionenaffinitäten | 107 |
| 10.4 | Synthesevorschriften | 108 |
| 10.4.1 | Aluminiumchlorofluorid (ACF) | 108 |
| 10.4.2 | Aluminiumbromofluorid (ABF) | 109 |
| 10.4.3 | Fluoriertes Aluminiumiodid | 109 |
| 10.4.4 | Partiell fluoriertes Aluminiumchlorid und -bromid | 110 |
| 10.4.5 | ACF nachfluoriert mit Xenondifluorid | 110 |
| 10.4.6 | ACF nachfluoriert mit elementarem Fluor | 110 |
| 10.4.7 | alpha-Aluminiumfluorid-Trihydrat | 110 |
| 10.4.8 | alpha-Aluminiumfluorid | 111 |
| 10.4.9 | beta-Aluminiumfluorid | 111 |
| 10.4.10 | Amorphes Aluminiumfluorid aus wässriger Lösung | 111 |
| 10.4.11 | Aluminiumiodid und Galliumiodid | 111 |
| 10.4.12 | Fluoriertes Galliumchlorid | 112 |
| 10.4.13 | Fluoriertes Galliumbromid | 112 |
| 10.4.14 | eta-Galliumfluorid | 112 |
| 10.4.15 | Galliumbromid | 113 |

| | |
|---|------------|
| 10.4.16 Indiumbromid | 113 |
| A Neue Kristallstrukturen | 114 |
| A.1 η -Galliumfluorid mit Pyrochlorstruktur | 114 |
| A.2 Galliumchlorid, -bromid und -iodid und Aluminiumiodid | 115 |
| B Daten und Tabellen | 117 |

Abbildungsverzeichnis

| | | |
|------|---|----|
| 2.1 | Typische Strukturen von Fluoroaluminaten: Schichten und Bänder | 4 |
| 2.2 | Kristallstrukturen von AlF_3 in Polyederdarstellung | 5 |
| 2.3 | Synthese von AlF_3 -Phasen und deren Umwandlung ineinander | 6 |
| 2.4 | Mechanismus der Addition von Hexafluorpropen an Tetrafluorethen unter Katalyse von ACF | 11 |
| 2.5 | Mechanismus der Isomerisierung von 1,2-Dibromhexafluorpropan unter Katalyse von ACF | 12 |
| 4.1 | FTIR-Spektren | 29 |
| 4.2 | ^{19}F -MAS-NMR-Spektren für verschiedene untersuchte Phasen | 32 |
| 4.3 | Simulation der ^{19}F -MAS-NMR-Spektren von ACF und ABF | 34 |
| 4.4 | ^{27}Al -MAS-SATRAS-NMR-Spektren | 37 |
| 4.5 | Simulation des ^{27}Al -MAS-SATRAS-NMR-Spektrums von ACF | 38 |
| 4.6 | AlCl_3 -Gehalt verschiedener fluorierter Phasen ermittelt aus dem ^{27}Al -NMR-Spektrum | 39 |
| 4.7 | Eindimensionale Czjzek-Verteilung $R(\nu_Q) = \int_0^1 P(\nu_Q, \eta_Q) d\eta_Q$ | 40 |
| 4.8 | Nahkantenstruktur der Röntgenabsorptionsspektren von fluorierten AlCl_3 - und AlBr_3 -Phasen | 42 |
| 4.9 | FT-transformierte EXAFS-Spektren der Br K -Kante | 44 |
| 4.10 | Vereinfachte Darstellung der Nullfeldaufspaltung eines Ions mit 6S -Grundzustand | 46 |
| 4.11 | Übersichts-ESR-Spektren (X-Band, 9.1 GHz) | 48 |
| 4.12 | ESR-Spektren (X-Band, 9.1 GHz) im Bereich $g' \approx 2$ | 49 |
| 5.1 | DTA-Aufnahmen in geschlossenen Ampullen von ACF, ABF und am- AlF_3 | 53 |
| 6.1 | Adsorption von Stickstoff auf ACF-V bei 77 K | 63 |
| 6.2 | Adsorption von Stickstoff auf ACF-D bei 77 K | 64 |
| 6.3 | Adsorption von Stickstoff auf ABF bei 77 K | 65 |
| 6.4 | Adsorption von Argon auf ACF-V bei 77 K | 66 |
| 6.5 | Schematische Darstellung der Wechselwirkung von Nitrilen und Pyridin mit sauren Zentren an der Festkörperoberfläche | 71 |
| 6.6 | Photoakustik-FTIR-Spektren von adsorbierten Nitrilen und Pyridin auf ACF und ABF | 74 |
| 6.7 | TPD-Profil von Ammoniak auf ACF | 74 |
| 6.8 | Mesomere Grenzstrukturen des DBPC-Radikals | 79 |
| 6.9 | X-Band-ESR-Spektren des DBPC-Radikals in Lösung und adsorbiert auf ACF und ABF | 81 |

| | | |
|-----|---|-----|
| 7.1 | Mesomere Grenzstrukturen des Komplexes von Crotonaldehyd mit einer Lewis-Säure MX_3 | 85 |
| 7.2 | Korrelation der chemischen Verschiebung von H-3 und C-3 der 1:1 Komplexe von Crotonaldehyd mit verschiedenen Lewis-Säuren MX_3 | 88 |
| 8.1 | Postulierte oktaedrische Baueinheiten im Bulk von ACF und ABF | 94 |
| 8.2 | Einfaches Modell der (100)-Oberfläche von $\beta\text{-AlF}_3$, konstruiert aus der Kristallstruktur ohne Relaxation der Atome | 97 |
| A.1 | Struktur des dimeren M_2X_6 -Moleküls | 116 |

Tabellenverzeichnis

| | | |
|-----|---|-----|
| 2.1 | Kristallographische Daten der Modifikationen von Aluminiumfluorid | 6 |
| 2.2 | Berechnete pF-Werte für gasförmige Moleküle | 13 |
| 3.1 | Reaktionsenthalpien der Fluorierung von Metalltrihalogeniden mit verschiedenen Fluorierungsmitteln | 18 |
| 3.2 | Assoziationsenthalpien von Aluminium- und Galliumhalogeniden | 19 |
| 3.3 | Katalytische Aktivität verschiedener Aluminiumhalogenidphasen | 23 |
| 3.4 | Übersicht über die untersuchten Proben | 26 |
| 4.1 | Parameter der Simulation der ^{19}F -NMR-Spektren von ACF und ABF | 34 |
| 5.1 | Phasen beim Erhitzen von ACF und ABF in geschlossenen Quarzampullen. . | 54 |
| 6.1 | Auswertung der BET-Isothermen | 62 |
| 6.2 | Auswertung der n -Plots | 68 |
| 6.3 | Tabelle | 71 |
| 6.4 | Wellenzahlen in den IR-Spektren von gasförmigem Acetonitril | 72 |
| 6.5 | IR-aktive Banden von Pyridin im Bereich zwischen 1300 und 1800 cm^{-1} . . . | 73 |
| 6.6 | Vergleich der Wellenzahlen der CN-Streckschwingungen adsorbierter Nitrile auf verschiedenen Lewis-sauren Aluminiumverbindungen | 75 |
| 6.7 | Durch Simulation ermittelte spektrale Parameter des DBPC-Radikals | 81 |
| 7.1 | Vergleich theoretischer und experimenteller Daten zur Lewis-Acidität von MX_3 -Verbindungen | 87 |
| A.1 | Kristallographische Eigenschaften von Trifluoriden mit Pyrochlorstruktur . . | 114 |
| A.2 | Kristallographische Eigenschaften von AlI_3 , GaCl_3 , GaBr_3 und GaI_3 | 116 |
| A.3 | Interatomare Distanzen und Bindungswinkel der M_2X_6 -Moleküle | 116 |
| B.1 | Spin-Hamilton-Operator des Elektronenspins für ein Teilchen mit Spin $5/2$. . | 117 |
| B.2 | Standardisothermen in der reduzierten n -Form nach Lecloux | 117 |
| B.3 | Verwendete PDF-Referenzen | 118 |
| B.4 | Minimum-Geometrien der Moleküle OCF_2 , OCF_3^- , AlClF_2 , AlCl_2F , AlClF_3^- und $\text{AlCl}_2\text{F}_2^-$ (MP2/TZVPP). Längen in Å, Winkel in Grad. | 118 |
| B.5 | Minimum-Geometrien der Moleküle MX_3 , MX_3F^- und MF_4^- (MP2/TZVPP) | 118 |
| B.6 | Minimum-Energien der einzelnen Teilchen (in Hartree, MP2/TZVPP). | 119 |

Abkürzungsverzeichnis

| | |
|---------------|--|
| ABF | Aluminiumbromoffluorid $\text{AlBr}_x\text{F}_{3-x}$ mit $x = 0.05 \dots 0.3$ |
| ACF | Aluminiumchloroffluorid $\text{AlCl}_x\text{F}_{3-x}$ mit $x = 0.05 \dots 0.3$ |
| AIF | hypothetisches Aluminiumiodoffluorid |
| AXF | Sammelbegriff für ACF und ABF |
| BET | Modell von Brunauer, Emmet und Teller |
| BFC 216aaB2 | 1,1-Dibromhexafluorpropan |
| BFC 216baB2 | 1,2-Dibromhexafluorpropan |
| BJH | Modell von Barrett, Joyner und Halenda |
| CC | engl.: coupled cluster |
| CFC | engl.: chloro fluoro carbon, Chlorfluorkohlenstoff |
| DBPC | 2,6-Di(<i>tert</i> -butyl)-4-methylphenol |
| DTA | Differenzielle Thermoanalyse |
| ECP | engl.: effective core potential |
| EPA | Elektronenpaaraffinität |
| ESR | Elektronenspinresonanz |
| EXAFS | engl.: extended X-ray absorption fine structure |
| FCKW | Fluorchlorkohlenwasserstoff |
| FEP | TFE-HFP-Copolymer |
| FIA | Fluoridionenaffinität |
| FTIR | engl.: Fourier transform infrared |
| HCF | engl.: hydro fluoro carbon, Fluorkohlenwasserstoff |
| HF | Hartree-Fock |
| HFP | Hexafluoropropen |
| IR | Infrarot |
| MAS | engl.: magic angle spinning |
| MP | Mikroporenmethode nach Brunauer |
| MP_n | Møller-Plesset Störungsrechnung n -ter Ordnung |
| NMR | engl.: nuclear magnetic resonance |
| NQCC | engl.: nuclear quadrupole coupling constant, c_Q |
| PAS | Photoakustik IR-Spektroskopie |
| QCI | engl.: quadratic configuration interaction |
| SATRAS | engl.: satellite transition |
| s.t.p. | engl.: standard temperature and pressure |
| TFE | Tetrafluoroethylen |
| XANES | engl.: X-ray absorption near edge structure |
| XRD | engl.: X-ray diffraction |
| ZPE | engl.: zero point energy |

Formelzeichen und Konstanten

| | |
|--------------------------|--|
| A | Hyperfeinkopplungskonstante in der ESR |
| B | B magnetische Induktion |
| β_e | Bohrsches Magneton, $\beta_e = 9.2740154 \cdot 10^{-24} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1}$ |
| c, c_{BET} | c -Wert im BET-Modell |
| c_Q | Quadrupolkopplungskonstante (NQCC) |
| $\chi(k)$ | EXAFS-Funktion |
| δ | chemische Verschiebung in der NMR |
| e | elektrische Elementarladung, $e = 1.6021892 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ |
| η_Q | Asymmetrieparameter bei Quadrupolkernen |
| g | g -Faktor bzw. -Matrix in der ESR |
| h | Plancksches Wirkungsquantum, $h = 6.6260755 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ |
| I | Kernspin |
| ν | Frequenz einer elektromagnetischen Welle |
| $\tilde{\nu}$ | Wellenzahl einer elektromagnetischen Welle |
| ν_Q | Quadrupolfrequenz |
| n | n -Plot: statistische Anzahl der Monolagen des Adsorbats |
| N_A | Avogadro-Konstante, $N_A = 6.023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ |
| p | Druck |
| p_s | Sättigungsdruck eines Gases |
| p_{std} | Normdruck, $p_{\text{std}} = 101325 \text{ Pa}$ |
| $P_{d,\sigma}$ | zweidimensionale Czjzek-Verteilung |
| Q | elektrisches Quadrupolmoment |
| R | Gaskonstante, $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ |
| $R_{d,\sigma}$ | eindimensionale Czjzek-Verteilung |
| ϱ | Dichte |
| S | Elektronenspin <i>oder</i> (allgemeine) spezifische Oberfläche |
| S_{BET}, S_n | spezifische Oberfläche nach BET bzw. nach dem n -Plot |
| σ | Bedeckungsquerschnitt <i>oder</i> Breite der Czjzek-Verteilung |
| t | statistische Dicke der adsorbierten Schicht |
| t_0 | Dicke einer adsorbierten Monolage |
| T | Temperatur |
| T_{std} | Normtemperatur, $T_{\text{std}} = 273.15 \text{ K}$ |
| V | elektrisches Potential |
| v_a | adsorbiertes Gasvolumen, s.t.p. |
| v_m | Volumen einer adsorbierten Monolage, s.t.p. |
| V_p | Porenvolumen |
| V_{xx}, V_{yy}, V_{zz} | Hauptkomponenten des elektrischen Feldgradienten |
| ζ | Umrechnungsfaktor zwischen Volumen s.t.p. und Volumen des Adsorbates |

Kapitel 1

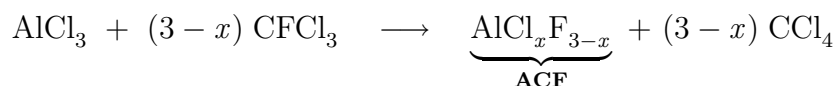
Einleitung

Katalyse spielt in der chemischen Industrie eine wichtige Rolle. Über 80% aller industriell durchgeführten chemischen Prozesse laufen katalysiert ab. Fast jedes von der chemischen Industrie hergestellte Produkt hat bei mindestens einer Stufe einen katalytischen Prozess durchlaufen. [1]

Katalysatoren kann man nach den Phasen, in denen die Katalyse abläuft, in zwei Klassen einteilen: *homogene Katalysatoren* und *heterogene Katalysatoren*. Bei einem homogenen Katalysator sind die katalytisch aktiven Spezies in einer Phase verteilt, im Allgemeinen verläuft die homogene Katalyse in flüssiger Phase. Bei der heterogenen Katalyse befinden sich Katalysator und Reaktionsmischung in zwei verschiedenen Phasen und sind durch eine Phasengrenze voneinander getrennt. Heterogene Katalysatoren sind Festkörper, die katalytische Reaktion läuft an der Phasengrenzfläche ab. Heterogene Katalysatoren werden in der Industrie meistens bevorzugt gegenüber den homogenen Katalysatoren eingesetzt, da sie am Ende der Reaktion leichter von den Reaktionsprodukten abgetrennt werden können.

Eine breite Anwendung finden dabei saure und basische Katalysatoren. [2, 3] Die große Mehrzahl der heterogenen Katalysatoren für Säure-Base-Reaktionen ist oxidischer Natur. In den letzten Jahren ist das Interesse an fluoridischen Katalysatoren gestiegen, da diese bei Reaktionen mit Haloalkanen oftmals die eigentlichen katalytisch aktiven Spezies sind. [4] Dabei wurden sowohl Mischphasen (z.B. fluoriertes Aluminiumoxid) als auch reine Fluoridphasen (z.B. β -AlF₃) untersucht.

Der Lewis-saure Katalysator *Aluminiumchlorofluorid* (ACF) mit der Stöchiometrie AlCl_xF_{3-x} ($x \approx 0.05 \dots 0.3$) wurde 1992 von der Firma duPont patentiert [5, 6]. ACF ist ein nichtkristallines Material, das durch milde Fluorierung von Aluminiumchlorid mit Fluorchlorkohlenwasserstoffen wie z.B. Chlortrifluormethan gemäß der empirischen Gleichung



dargestellt werden kann. Es ist eine außergewöhnlich starke feste Lewis-Säure. In seiner Reaktivität als Lewis-saurer Katalysator kommt es Antimonpentafluorid (SbF₅) gleich, das als eine der stärksten Lewis-Säuren gilt. [7]

ACF besitzt gegenüber SbF₅ den Vorteil, dass es 1. relativ einfach und preiswert dargestellt werden kann, 2. in der technischen Handhabung vergleichsweise einfach ist, 3. fast keine Toxizität besitzt und 4. als *heterogener* Katalysator eingesetzt werden kann. So zeigt z.B. kein anderer Katalysator eine vergleichbare Effizienz bei der Synthese von *F*-2-Penten, welches eine wichtige Vorstufe für die Produktion von HFC-43-10mee (2*H*,3*H*-Decafluorpentan)

ist. Dieses ist ein *in-kind*-Ersatzstoff^(*) für das früher viel benutzte und heutzutage nicht mehr verwendete ozonschädigende CFC-113 (1,1,2-Trichlortrifluorethan) als Lösungsmittel. [8]

Die Chemie der durch ACF katalysierten Reaktionen ist gut untersucht [9, 10, 11, 12, 13]. Darunter ist eine Vielzahl von Reaktionen mit polyhalogenierten Kohlenwasserstoffen, die als Zwischenstufen bei der Produktion von möglichen alternativen Treibgasen (HFC's) in Zukunft eine wichtige Rolle spielen könnten. In einigen dieser Reaktionen zeigt ACF eine Reaktivität, die noch über der von SbF_5 liegt.

Im Gegensatz zur bereits sehr gut untersuchten katalytischen Aktivität von ACF ist bisher nur sehr wenig über dessen chemische und physikalische Natur bekannt. Im industriellen Maßstab kann nicht jede mögliche Reaktion getestet werden. Für eine erfolgreiche Voraussage der Eignung eines bestimmten Katalysators für eine bestimmte Reaktion ist ein tieferes Verständnis der chemischen und physikalischen Vorgänge bei der Katalyse zwingend erforderlich. Das Verständnis dieser Vorgänge beginnt mit dem Verständnis der mikroskopischen Struktur des Katalysators.

Gemäß seiner Bruttozusammensetzung $\text{AlCl}_x\text{F}_{3-x}$ könnte ACF als eine amorphe Phase des Aluminiumfluorids aufgefasst werden. Seine Lewis-Acidität ist jedoch deutlich höher als die von AlCl_3 und die der starken heterogenen Lewis-Säure $\beta\text{-AlF}_3$. Es war bisher noch nicht geklärt, ob der Chlorgehalt des ACF auf Aluminiumchlorid zurückzuführen ist, das bei der Fluorierung nicht reagiert hat und ACF somit als Phasengemisch einer fluoridischen und eine chloridischen Phase aufzufassen ist.

Die Unterschiede in der katalytischen Reaktivität zwischen diesen Phasen mit Hilfe der strukturellen Unterschiede direkt zu erklären, ist ein wichtiger Beitrag zum allgemeinen Verständnis heterogener Lewis-saurer Katalysatoren.

Aus diesem Grund soll die Aufklärung der inneren (Bulk) und äußeren (Oberfläche) Struktur des ACF das Hauptanliegen dieser Arbeit sein. Es wird mit Hilfe von verschiedenen spektroskopischen, chemischen und theoretischen Methoden ein Strukturmodell für ACF entwickelt werden, das die Einzigartigkeit dieser Phase und ihre herausragende Stellung innerhalb der fluoridischen heterogenen Katalysatoren erklären kann.

(*) Ersatzstoff der ohne Änderungen der technischen Verfahrensweise einen anderen ersetzen kann.

Kapitel 2

Literaturüberblick und Zielstellung

2.1 Einführung

Das Konzept der heterogenen Katalyse spielt für die chemischen Industrie eine wichtige Rolle. In den letzten Jahren ist zunehmend versucht worden, die dabei ablaufenden Prozesse zu verstehen. Zum Verständnis der Vorgänge an der Oberfläche eines heterogenen Katalysators sind Kenntnisse der Struktur des Katalysators selbst von enormer Wichtigkeit. Nur wenige heterogen katalysierte Prozesse sind vollständig verstanden und aufgeklärt worden, ein prominentes Beispiel ist die Ammoniaksynthese nach dem Haber-Bosch-Verfahren. In der Regel ist jedoch über die genauen Abläufe bei der heterogenen Katalyse relativ wenig bekannt.

ACF ist auf Grund seiner hohen katalytischen Aktivität von großer potentieller Bedeutung für industrielle Anwendungen. Für einen technischen Einsatz wäre es wichtig, die ablaufenden Prozesse besser zu verstehen und zu klären, wodurch die hohe Lewis-Acidität von ACF begründet ist. Aus diesem Grund ist eine umfassende Charakterisierung dieses Katalysators unumgänglich. Ein tieferes Verständnis der Vorgänge erlaubt es längerfristig, Katalysatoren gezielt für ein spezifisches Problem zu entwickeln.

Um die bei der Strukturaufklärung des ACF erhaltenen Ergebnisse besser verstehen und in einen chemischen Kontext einordnen zu können, soll hier zunächst ein Überblick über Aluminiumfluorid und Fluoroaluminat sowie andere Halogenide der 13. Gruppe gegeben werden. Die bisher bekannten chemischen und physikalischen Eigenschaften von ACF werden kurz diskutiert. Es wird außerdem die pF-Skala vorgestellt, die ein Modell zur quantitativen Beschreibung von Lewis-Acidität ist. Am Ende dieses Kapitels wird auf der Grundlage des Literaturüberblicks die Formulierung der konkreten Forschungsaufgaben erfolgen.

2.2 Überblick über Aluminiumfluorid

2.2.1 Strukturen

2.2.1.1 Oktaedrische fluoridische Strukturen

Das vorherrschende Strukturelement in Aluminiumfluoriden und Fluoroaluminaten ist das AlF_6 -Oktaeder. Bis auf wenige Ausnahmen können sämtliche dieser Verbindungen darauf zurückgeführt werden. Die ideale Oktaedersymmetrie O_h der Baueinheit wird dabei nur in wenigen Verbindungen vom Typ $\text{M}_3^{\text{I}}\text{AlF}_6$ erreicht, die in einer kubischen Punktgruppe kristallisieren (z.B. *Elpasolith* $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$), es gibt aber auch Verbindungen dieses Typs,

die nicht kubisch sind (z.B. *Kryolith* Na_3AlF_6). In diesen Fällen spricht man von isolierten Oktaedern, auch wenn die Bezeichnung ein wenig ungenau ist. Die Oktaeder AlF_6^{3-} sind über die Metallkationen M^+ verbrückt.

Auch in Verbindungen, in denen das Anion die formale Summenformel AlF_4^- und AlF_5^{2-} hat, liegen in der Regel oktaedrische AlF_6 -Baueinheiten vor. Diese sind über die Fluoratome zu größeren polymeren Strukturen verknüpft, ein Fluoratom verbrückt dabei jeweils zwei Aluminiumatome. Die einfachsten Beispiele einer zweidimensionalen Schicht und einer eindimensionalen Kette sind in Abbildung 2.1 dargestellt. Eine derartige Schicht wird genauer als ${}^\infty[\text{AlF}_{(4/2)}\text{F}_2]^-$ geschrieben, als Summenformel ergibt sich AlF_4^- . Dieses polymere Anion kommt z.B. in $\alpha\text{-NH}_4\text{AlF}_4$ vor. [14] Dieser Verknüpfungstyp ist zwar der häufigste, aber nicht der einzig mögliche für AlF_4^- . Eine andere Möglichkeit der Verknüpfung zu Schichten liegt z.B. im $\beta\text{-NH}_4\text{AlF}_4$ und $\beta\text{-CsAlF}_4$ vor, hier sind die Oktaeder wie in einer tetragonalen Wolframbronze verknüpft. [15, 16] Daneben gibt es auch noch weitere Verknüpfungsmöglichkeiten zu komplizierten Bändern wie im $\alpha\text{-CsAlF}_4$ und $\gamma\text{-CsAlF}_4$. [16, 17]

Die unendliche Kette ist als ${}^1_\infty[\text{AlF}_{(2/2)}\text{F}_4]^{2-}$ zu formulieren mit der Summenformel AlF_5^{2-} . In der Abbildung sind die Oktaeder *trans*-verknüpft, dieses Strukturelement findet sich z.B. in SrAlF_5 . Die Oktaeder können aber ebenso *cis*-verknüpft sein wie z.B. im BaAlF_5 . Welche Struktur letzten Endes ausgebildet wird, hängt vom Gegenion ab und wird durch Kristallpackungseffekte bestimmt. [18]

In diesen verknüpften Strukturen sind die Bindungslängen zwischen Aluminium und einem verbrückenden Fluoratom oftmals merklich länger als die Bindungslängen zwischen Aluminium und einem terminalen Fluoratom. Die terminalen Fluoratome sind jedoch nur aus der Betrachtungsweise des Aluminiums terminal, sie verbrücken Aluminium und ein weiteres Metallkation. In manchen Fällen kann dadurch der Unterschied in den Bindungslängen sehr gering ausfallen.

Werden die AlF_6 -Oktaeder in alle drei Raumrichtungen verknüpft, dann gelangt man zu einer Netzwerkstruktur ${}^3_\infty[\text{AlF}_{(6/2)}]^\pm$ mit der Summenformel des Aluminiumfluorids AlF_3 . Vom Aluminiumfluorid sind eine Reihe von gut kristallisierten Phasen bekannt (Tabelle 2.1 und Abbildung 2.2). Die einzelnen Modifikationen des AlF_3 unterscheiden sich lediglich in der Art der Verknüpfung der Oktaeder. Die thermodynamisch stabile Modifikation ist $\alpha\text{-AlF}_3$, sie kristallisiert in der VF_3 -Struktur. [19] Sie kann als etwas aufgelockerte hexagonal dichteste Kugelpackung von Fluoridionen aufgefasst werden, in der zwei Drittel der Oktaederlücken durch Aluminium besetzt sind. Bei etwa 460°C geht sie reversibel in die kubische ReO_3 -Struktur über (*ht*- AlF_3). Feinverteiltes $\alpha\text{-AlF}_3$ mit Oberflächen von 40 bis $50\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ lässt sich durch thermische Zersetzung von $\beta\text{-AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ erhalten.

Alle anderen Modifikationen des AlF_3 sind metastabil. Sie entstehen durch Hydrothermalsynthese oder bei der thermischen Zersetzung von geeigneten Fluoroaluminaten. $\beta\text{-AlF}_3$ hat die Struktur der hexagonalen Wolframbronze. [20] Es ist die Phase, die meistens bei der

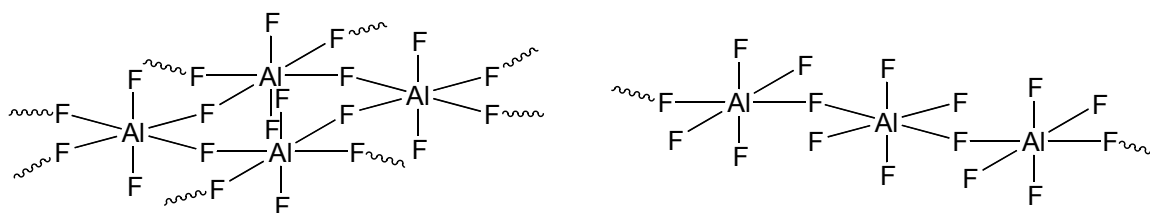


Abbildung 2.1: Typische Strukturen von Fluoroaluminaten: Schichten AlF_4^- (links) und Bänder AlF_5^{2-} (rechts).

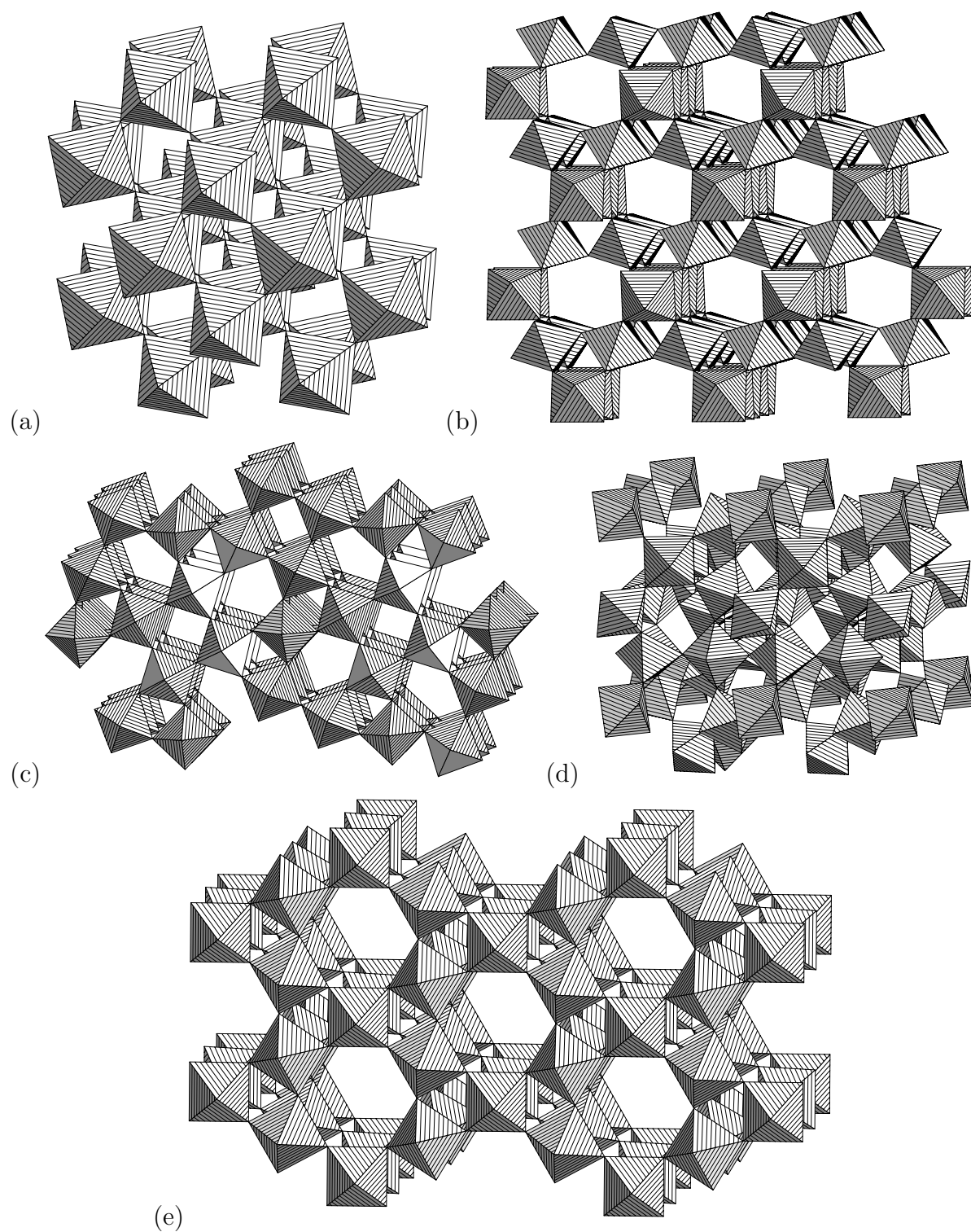


Abbildung 2.2: Kristallstrukturen von (a) α - AlF_3 , (b) η - AlF_3 , (c) κ - AlF_3 , (d) θ - AlF_3 und (e) β - AlF_3 in Polyederdarstellung. In den Mitten der Oktaeder befinden sich Al-Atome, auf den Ecken F-Atome.

Tabelle 2.1: Kristallographische Daten der Modifikationen von Aluminiumfluorid.

| | α -AlF ₃ | β -AlF ₃ | η -AlF ₃ | κ -AlF ₃ | ϑ -AlF ₃ | ht-AlF ₃ |
|--|----------------------------|---------------------------|--------------------------|----------------------------|-------------------------------|---------------------|
| Kristallsystem | trigonal | rhombisch | kubisch | tetragonal | tetragonal | kubisch |
| Raumgruppe | $R\bar{3}c$ | $Cmcm$ | $Fd\bar{3}m$ | $P4/mbm$ | $P4/nmm$ | $Pm\bar{3}m$ |
| Z | 6 | 12 | 16 | 10 | 16 | 1 |
| a , (Å) | 4.931 | 6.931 | 9.6225 | 11.4033 | 10.1844 | 3.55 |
| b , (Å) | | 12.002 | | | | |
| c , (Å) | 12.466 | 7.134 | | 3.5436 | 7.1728 | |
| V , (Å ³) | 262.50 | 593.45 | 890.97 | 460.79 | 743.98 | 44.74 |
| ρ , (g/cm ³) ^a | 3.19 | 2.82 | 2.50 | 3.03 | 3.00 | 3.12 |
| Strukturtyp | VF ₃ | HTB | Pyrochlor | TTB | — | ReO ₃ |
| Quelle | [19] | [20] | [15] | [15] | [15, 21] | [22] |

^a aus den Kristalldaten berechnet

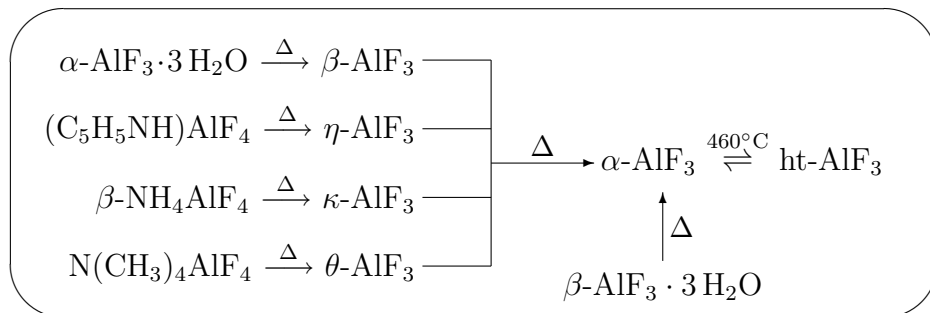
Zersetzung von anorganischen Vorstufen entsteht, so z.B. aus α -NH₄AlF₄, (NH₄)₃AlF₆ oder α -AlF₃·3 H₂O. ϑ -AlF₃ hat eine einzigartige Struktur, die von *Chiolith* Na₅Al₃F₁₄ abgeleitet ist. [15, 21] Es entsteht meistens bei der Zersetzung von organischen Vorstufen mit relativ großen Kationen, so z.B. aus [N(CH₃)₄]AlF₄ oder [N(C₄H₉)₄]AlF₄.

η -AlF₃ hat Pyrochlorstruktur. Diese Struktur ist isotyp zu den Hydroxyfluoriden der allgemeinen Formel Al(F, OH)₃ · x H₂O. [23] Die bisher einzige Syntheseroute ist die Zersetzung des Pyridiniumsalzes [C₅H₅NH]AlF₄. In dieser Arbeit wurde eine weitere Syntheseroute gefunden (siehe Abschnitt 5.3.1). κ -AlF₃ hat die Struktur der tetragonalen Wolframbronze. Es wird aus β -NH₄AlF₄ dargestellt. [15]

Alle metastabilen Phasen des AlF₃ gehen beim Erhitzen unter Normaldruck direkt in einer irreversiblen exothermen Reaktion in α -AlF₃ über. Einen Überblick über die Zusammenhänge zwischen den Phasen gibt Abbildung 2.3.

Daneben gibt es viele weitere Strukturen, die eckenverknüpfte AlF₆-Oktaeder enthalten. Ein bekanntes Beispiel ist *Chiolith* Na₅Al₃F₁₄, in dem eine offene, zweidimensionale Fluoroaluminatschicht der Summenformel Al₃F₁₄⁵⁻ vorliegt. [24]

In wenigen Fällen sind die Oktaeder kantenverknüpft. Das ist meistens mit großen, vorwiegend organischen Kationen der Fall, die die AlF₆-Oktaeder in ungünstige Verknüpfungen zwingen. Ein Beispiel dafür ist [C₅H₅NH]₄Al₂F₁₀ · 4 H₂O, hier liegt ein kantenverknüpftes Dimer [F₄Al(μ -F)₂AlF₄]⁴⁻ (= Al₂F₁₀⁴⁻) vor. [25]

**Abbildung 2.3:** Synthese von AlF₃-Phasen und deren Umwandlung ineinander. Für β -AlF₃ und ϑ -AlF₃ gibt es noch weitere Darstellungsmöglichkeiten.

2.2.1.2 Nichtoktaedrische fluoridische Strukturen

In den letzten Jahren ist es gelungen, Fluoroaluminate herzustellen, in denen die Koordinationszahl des Aluminiums kleiner als sechs ist. Solche Strukturen sind ausnahmslos mit großen, meist organischen, Kationen stabil, die die Ausbildung von Fluoroaluminatketten oder -schichten thermodynamisch sehr ungünstig machen.

1993 wurde erstmals ein monomeres Anion der Formel AlF_4^- in der Verbindung $[\text{PS}-\text{H}]\text{AlF}_4$ (PS= proton sponge, 1,8-Diaminonaphtalen) röntgenographisch nachgewiesen. [26] Kurz darauf wurde $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{AlF}_4$ dargestellt, in dem das Anion ideale T_d -Symmetrie aufweist. [27] Im Laufe der darauf folgenden Jahre zeigte sich, dass derartige isolierte tetraedrische Anionen sehr typisch für Fluoroaluminate mit großen Kationen sind, und es wurde eine Reihe von weiteren Verbindungen röntgenographisch charakterisiert, wie z.B. $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]\text{AlF}_4$ oder $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]\text{AlF}_4$. [28, 29]

2003 gelang die Darstellung des isolierten Pentafluoroaluminations AlF_5^{2-} in dem Salz $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{AlF}_5$ durch Reaktion von $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{AlF}_4$ mit „nacktem Fluorid“ $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{F}$ in Acetonitril. [30] Die ideale Symmetrie von D_{3h} wurde durch Festkörper-NMR-Spektroskopie nachgewiesen.

Sofern sie keine luftempfindlichen Kationen enthalten, sind praktisch alle oktaedrischen Fluoroaluminate luftstabil. Die Fluoroaluminate mit einer Koordinationszahl von kleiner als sechs hingegen sind ausgesprochen hygroskopisch, sie lagern sehr leicht Wasser an und bilden dadurch oktaedrische Strukturen aus.

2.2.1.3 Andere Aluminiumhalogenide, Gallium- und Indiumhalogenide

Aluminiumchlorid kristallisiert in einer monoklinen Schichtstruktur. [31] Die Koordinationszahl des Aluminiums ist sechs. Aluminiumbromid und Aluminiumiodid bestehen im Kristall aus isolierten Molekülen Al_2X_6 (X= Br, I). [32, 33] Bis auf die Ausnahme AlCl_3 ist die vorherrschende Koordinationszahl des Aluminiums in den Verbindungen mit den schwereren Halogenen vier. In den Halogenoaluminaten werden ausschließlich isolierte tetraedrische Anionen der Formel AlX_4^- gefunden, sowie eckenverknüpfte Oligomere wie Al_2X_7^- .

Gallium- und Indiumfluoride sind dem Aluminiumfluorid sehr ähnlich. Sie sind ebenfalls aus oktaedrischen MF_6 -Einheiten aufgebaut, die über die Ecken zu einem Raumnetzwerk verknüpft sind. Von beiden Verbindungen existieren die zu den entsprechenden Aluminiumfluoriden isotypen α - und β -Modifikationen. [20, 34, 35] Die neue Phase η - GaF_3 wurde im Rahmen dieser Arbeit erstmals dargestellt (siehe Anhang A.1). Von Fluorogallaten und -indaten sind bisher ausschließlich Strukturen bekannt, die aus eckenverknüpften Oktaedern bestehen. Analoge Strukturen zu den isolierten Anionen AlF_4^- und AlF_5^{2-} konnten bisher nicht dargestellt werden.

Die schwereren Halogenide von Gallium und Indium sind den Halogeniden des Aluminiums ebenfalls sehr ähnlich. InCl_3 und InBr_3 bilden wie AlCl_3 Schichtstrukturen aus, in denen das In oktaedrisch koordiniert ist. [36, 37] Die Galliumhalogenide und InI_3 kristallisieren wie AlBr_3 und AlI_3 in einem Molekülgitter. [33, 38] In den Halogenometallaten kann Indium auch höhere Koordinationszahlen als vier aufweisen, so sind die Anionen InCl_6^{3-} und InBr_6^{3-} stabil. [39] Vom Gallium und insbesondere vom Indium existiert eine größere Anzahl an niederwertigen Halogeniden wie MX oder M_2X_4 .

Die Kristallstrukturen von GaBr_3 und GaI_3 wurden im Rahmen dieser Arbeit erstmals bestimmt. Die älteren Strukturen von GaCl_3 und AlI_3 wurden korrigiert (siehe Anhang A.2).

2.2.2 Amorphe Aluminiumfluoride

Wie bereits erwähnt wurde, sind Aluminiumfluoride aus eckenverknüpften AlF_6 -Oktaedern aufgebaut. Diese Oktaeder, die in den kristallinen Modifikationen regelmäßig miteinander verknüpft sind, können im Prinzip auch ungeordnet miteinander verknüpft sein und amorphe Strukturen ohne Fernordnung ausbilden.^(*) Für den Einsatz in der heterogenen Katalyse ist die Ausbildung nichtkristalliner Strukturen mit großen spezifischen Oberflächen erwünscht. Die Oberflächen amorpher Festkörper sind in der Regel gestört, amorphes AlF_3 sollte an seiner Oberfläche zugängliche kationische Spezies besitzen, die als Lewis-Säure wirken. In der Regel weisen solche amorphen Festkörper eine höhere katalytische Aktivität auf als die entsprechenden kristallinen Phasen.

Durch vorsichtiges Entwässern von $\alpha\text{-AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ bei 200 bis 250°C entsteht ein amorphes Aluminiumfluorid. Dieses geht bei weiterem Erhitzen zunächst in $\beta\text{-AlF}_3$ über und schließlich in $\alpha\text{-AlF}_3$. Diese Verbindung hat nur eine geringe spezifische Oberfläche. [41, 42]

In der Regel gelangt man jedoch bei der thermischen Zersetzung von (Alkyl-)Ammoniumfluoroaluminaten zu mehr oder weniger kristallinen Strukturen. Die Synthese von nichtkristallinen Phasen erfolgt in zunehmendem Maße durch Methoden der *soft chemistry* bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen.

Bortrifluorid und Aluminiumalkyle bilden in einer Metathesereaktion Boralkyl und Aluminiumfluorid. Bereits in den fünfziger Jahren des 20. Jahrhunderts wurde die Feststellung gemacht, dass auf diese Weise hergestelltes Aluminiumfluorid deutlich reaktiver ist als handelsübliches AlF_3 . [43, 44] Solches Aluminiumfluorid dient als Trägermaterial für Modellkatalysatoren. [45]

Durch Fluorierung mit einem kalten NF_3 -Plasma lassen sich oxidische Aluminiumverbindungen auf mildem Weg in Fluoride überführen. [46] Werden Zeolithe mit einem großen Si:Al Verhältnis auf diese Weise fluoriert (wie Zeolith H-SSZ-32, $\text{H}_{1.3}[\text{Al}_{1.3}\text{Si}_{22.7}\text{O}_{48}]$), entsteht ein hygroskopisches, amorphes AlF_3 mit einer hohen spezifischen Oberfläche von $190\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Die Hygroskopizität ist ein Hinweis auf die starke Störung des Aluminiumfluoridgitters und die hohe Reaktivität der Verbindung.

Ebenso kann Aluminiumfluorid durch einen Sol-Gel-Prozess dargestellt werden. Der Umsatz von Aluminiumalkoxiden mit Fluorwasserstoff in einem nichtwässrigen Lösungsmittel wie Ether, Toluol oder Alkohol unter Luftausschluss liefert ein farbloses Gel der Zusammensetzung $\text{AlF}_{3-x}(\text{OR})_x \cdot y\text{ROH}$. [47, 48, 49] Dieses kann im Gasstrom eines milden Fluorierungsmittels wie CHClF_2 oder CCl_2F_2 zu *high surface* Aluminiumfluorid (HS-AlF_3) umgesetzt werden. Das so erhaltene AlF_3 ist amorph, hat eine spezifische Oberfläche von bis zu $350\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ und ist eine außergewöhnlich starke Lewis-Säure in der heterogenen Katalyse.

Über die Struktur derartiger Phasen ist relativ wenig bekannt. Sie scheinen ebenso wie kristalline Aluminiumfluoride aus eckenverknüpften Oktaedern zu bestehen, die ein Raumnetzwerk bilden.

2.2.3 Aluminiumfluorid in der heterogenen Katalyse

Aluminiumfluoride haben eine zunehmende Bedeutung in der heterogenen Katalyse erreicht. Die wichtigsten Reaktionen, die durch AlF_3 katalysiert werden, sind Chlor-Fluor-

^(*) Zur Entwicklung einer Modellvorstellung für den strukturellen Unterschied zwischen kristallinem und amorphem AlF_3 kann auf das gut untersuchte System Quarzglas/kristallines SiO_2 zurückgegriffen werden. In beiden sind die SiO_4 -Tetraeder über Ecken zu Raumnetzwerken verknüpft; im kristallinen SiO_2 regelmäßig, im Quarzglas ohne Fernordnung (siehe dazu z.B. Ref. [40]).

Austauschreaktionen. Dazu zählen Hydrofluorierungen



und Dismutierungen wie z.B.:



Diese Reaktionen werden durch Lewis-saure Zentren katalysiert. Eine übersichtliche Beschreibung derartiger heterogen katalysierter Reaktionen befindet sich in Ref. [1, 4].

Die Reaktivität des Aluminiumfluorids hängt dabei entscheidend von seiner Struktur ab. $\alpha\text{-AlF}_3$ ist als Katalysator vollkommen inaktiv. In Übereinstimmung damit zeigen verschiedene Untersuchungsmethoden keine Lewis-sauren Zentren an seiner Oberfläche. Die Aktivität des $\alpha\text{-AlF}_3$ steigt beim Vorhandensein von Störungen des Kristallgitters.

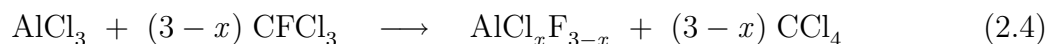
$\beta\text{-AlF}_3$ ist ein guter Katalysator für derartige Reaktionen. Es besitzt Lewis-saure Zentren an seiner Oberfläche. Die anderen metastabilen Phasen κ -, η - und $\vartheta\text{-AlF}_3$ zeigen ebenso wie $\beta\text{-AlF}_3$ katalytische Aktivität in der Fluorierung von CHCl_3 mit HF. [50]

Strukturmodelle für die verschiedenen Modifikationen des AlF_3 zeigen, dass die metastabilen Phasen koordinativ ungesättigtes Aluminium an der Oberfläche haben. Diese Zentren sind Lewis-sauer. Bei der thermodynamisch stabilen α -Phase fehlen derartige koordinativ ungesättigte Spezies.

2.3 Aluminiumchlorofluorid (ACF)

2.3.1 Allgemeine Eigenschaften

Aluminiumchlorofluorid (ACF, $\text{AlCl}_x\text{F}_{3-x}$, $x \approx 0.05 \dots 0.3$) ist ein nichtkristalliner Feststoff, der aus Aluminiumchlorid durch milde Fluorierung mit einem fluorierten Kohlenwasserstoff erhalten wird. Am besten geeignet für die Reaktion ist Fluortrichlormethan CFCl_3 . [5, 6]



Die Reaktion ist stark exotherm, die freiwerdende Reaktionswärme bringt die Reaktionsmischung zum Sieden. Es handelt sich hier um eine heterogene Reaktion, weder AlCl_3 noch ACF sind in einem der beteiligten flüssigen Stoffe löslich. Der entstehende Feststoff ACF ist eine sehr starke Lewis-Säure. Die Synthese des ACF ist von duPont patentiert worden [5, 6], es finden sich jedoch auch in der älteren Literatur bereits Hinweise auf katalytisch aktive Phasen, die beim Kontakt von Aluminiumhalogeniden mit fluorierten Kohlenwasserstoffen entstehen. [51]

AlCl_3 kann auch mit anderen fluororganischen Verbindungen fluoriert werden. Diese Reaktionen verlaufen meistens etwas langsamer als mit CFCl_3 . Enthält die organische Fluorverbindung das Fluor ausschließlich in CF_3 -Gruppen, dann ist die Reaktion kinetisch stark gehemmt und lässt sich unter Umständen gar nicht mehr durchführen. Perfluoralkane und -cycloalkane reagieren überhaupt nicht mit Aluminiumchlorid, obwohl die Reaktion thermodynamisch möglich ist.

Unabhängig davon, mit welchem organischen Fluorierungsmittel und wie lange fluoriert wird, enthält ACF stets noch gewisse Anteile von Chlor. Die genaue Größe des x in

$\text{AlCl}_x\text{F}_{3-x}$ hängt von den konkreten Reaktionsbedingungen ab. Es war bis zum Beginn dieser Arbeit nicht klar, ob der Chlorgehalt auf nicht umgesetztes Aluminiumchlorid zurückzuführen ist, das immer noch als feste AlCl_3 -Phase vorliegt; oder ob es sich bei ACF um eine eigenständige amorphe $\text{Al}(\text{Cl}, \text{F})_3$ -Phase handelt.

Die herausragende Eigenschaft des ACF ist seine außergewöhnlich hohe Lewis-Acidität. ACF katalysiert eine Reihe von Reaktionen, die ansonsten ausschließlich von der sehr starken Lewis-Säure SbF_5 katalysiert werden und nicht von den „nur“ als starke Lewis-Säuren geltenden Verbindungen AlCl_3 und AlBr_3 . [7] ACF reagiert dabei stets als *heterogene* Lewis-Säure und löst sich nicht in der Reaktionsmischung. ACF ist sehr empfindlich gegen Lewis-Basen und damit auch gegen Feuchtigkeit. Es muss unter Inertbedingungen gehandhabt werden. Bei Kontakt mit Wasser, Alkoholen, Aminen, Ethern, Phosphanen etc. verliert es seine katalytische Aktivität irreversibel.

ACF ist vollkommen amorph und zeigt keine Reflexe in der Röntgenbeugung. Seine Oberfläche wird mit 70 bis $110 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ angegeben. [10] Abgesehen von seiner Reaktivität in der heterogenen Katalyse, die sehr gut untersucht wurde, ist über ACF relativ wenig bekannt.

2.3.2 Einsatz als Katalysator

Die Chemie der durch ACF katalysierten Reaktionen ist außerordentlich gut untersucht worden. Es handelt sich dabei vorwiegend um Reaktionen mit polyhalogenierten organischen Verbindungen. Dazu zählen u.a. Additionsreaktionen, Cycloadditionen, Isomerisierungen, Ringöffnungen und Eliminierungen. [7, 9, 10, 11, 12, 13] Viele dieser Verfahren sind patentiert. [5, 6, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61] Die Rolle des ACF beruht dabei meistens auf der formalen Abstraktion eines Fluoridions und damit der Generierung einer reaktiven kationischen Spezies.

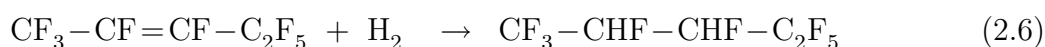
Im folgenden sollen zwei wichtige Reaktionen näher vorgestellt werden, die durch ACF katalysiert werden. Dabei wurden solche Reaktionen ausgewählt, die einerseits die Vorteile von ACF gegenüber SbF_5 zeigen und zum anderen praktische Relevanz besitzen.

2.3.2.1 Kondensation von Fluoroolefinen

Polyhalogenierte Allylverbindungen gehen in Gegenwart von ACF als Katalysator Additionsreaktionen mit Alkenen ein. Eine typische Beispielreaktion ist die Addition von Hexafluorpropen (HFP) an Tetrafluorethylen (TFE) unter Bildung von *F*-2-Penten. [10]



Diese Reaktion wird im technischen Maßstab angewendet. ACF kann *in situ* aus AlCl_3 und HFP gebildet werden. *F*-2-Penten ist ein wichtiges Zwischenprodukt, durch katalytische Hydrierung entsteht daraus 2*H*,3*H*-Decafluorpentan (HCFC-43-10mee), das als ungiftiges, unbrennbares und nicht ozonschädliches Lösungsmittel angewendet werden kann, z.B. in der Elektroindustrie. [8]



Der entscheidende Schritt bei Reaktion (2.5) ist die Abstraktion eines Fluoridions von der Allylverbindung, der eine sehr starke Lewis-Säure erfordert. Das entstandene Perfluorallylkation addiert sich anschließend an die Doppelbindung des TFE. Der weitere Reaktionsmechanismus ist nicht vollständig erforscht. Es gibt zwei mögliche Reaktionswege, die beide in Abbildung 2.4 dargestellt sind.

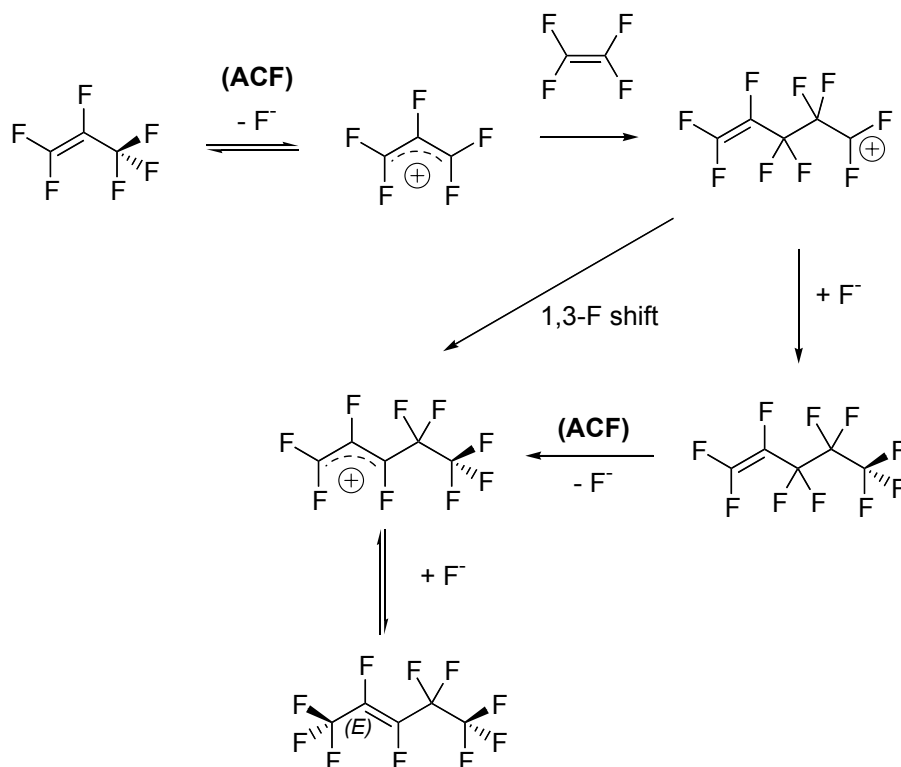


Abbildung 2.4: Mechanismus der Addition von Hexafluorpropen an Tetrafluorethen unter Katalyse von ACF

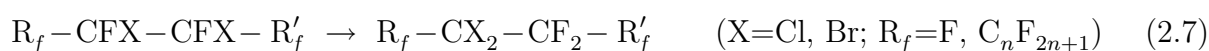
Beim Einsetzen von mehreren Äquivalenten TFE kann bei geeigneter Reaktionsführung das entstandene *F*-2-Penten mit weiterem TFE reagieren. Dabei entstehen verschiedene Isomere des *F*-Heptens C_7F_{14} . Weitere Addition von TFE liefert *F*-Nonen C_9F_{18} . Die Reaktion verläuft um so schwerer, je länger kettig das Alken ist. Mit ACF lassen sich noch Isomere des *F*-Pentadecens $\text{C}_{15}\text{F}_{30}$ in akzeptablen Ausbeuten darstellen.

Bei diesem Reaktionstyp entstehen thermodynamisch begünstigte Alkene, in denen möglichst wenig Fluoratome an die Doppelbindung gebunden sind. Interne Alkene sind gegenüber terminalen Alkenen bevorzugt, *trans*-Alkene gegenüber *cis*-Alkenen. *F*-1-Penten isomerisiert bei Kontakt mit ACF zu *F-trans*-2-Penten. Verzweigte Alkene entstehen bei Kettenlängen von neun und mehr Kohlenstoffatomen.

Vor dem Einsatz von ACF konnte die Reaktion nur mit Antimonpentafluorid durchgeführt werden. SbF_5 als sehr starke Lewis-Säure bewirkt die Bildung des Pentafluorallylkations aus HFP und katalysiert die Bildung von *F*-2-Penten aus HFP und TFE. Die Synthese höherer Alkene wie *F*-2-Hepten durch Addition von *F*-2-Penten an TFE ist mit SbF_5 als Katalysator jedoch nicht möglich. Die Lewis-Acidität ist nicht ausreichend, um ein Fluoridion aus dem *F*-2-Penten zu abstrahieren. Bei dieser Reaktion zeigt das ACF eine höhere Lewis-Acidität als Antimonpentafluorid.

2.3.2.2 Isomerisierung von Halopolyfluoralkanen

Vicinale Perfluordihaloalkane isomerisieren in Gegenwart von ACF zu geminalen Perfluordihaloalkanen. [12]



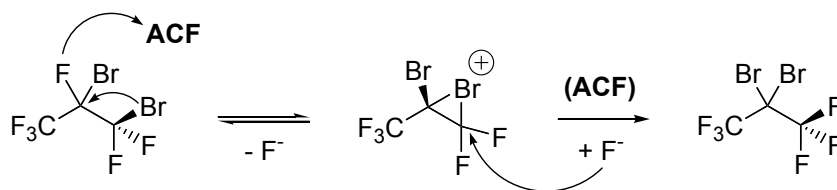
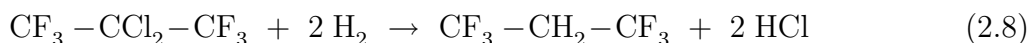


Abbildung 2.5: Mechanismus der Isomerisierung von 1,2-Dibromhexafluorpropan unter Katalyse von ACF

Bromide reagieren relativ leicht, während Chloride zusätzlich einen Promoter wie HFP benötigen. Der vorgeschlagene Reaktionsmechanismus am Beispiel der Isomerisierung von 1,2-Dibromhexafluorpropan ist in Abbildung 2.5 gezeigt. Der entscheidende Schritt ist auch hier die Abstraktion eines Fluoridions, dabei entsteht ein cyclisches Bromoniumion. Thermodynamische Triebkraft der Reaktion ist die Bildung von CF_3 -Gruppen. Die Fluor-Kohlenstoff-Bindung ist um so stabiler, je mehr Fluoratome an den Kohlenstoff gebunden sind. Aus diesem Grund sind die geminalen Dihalogenide gegenüber den vicinalen thermodynamisch bevorzugt.

Auf diese Weise lässt sich 1,2-Dichlorhexafluorpropan zu 2,2-Dichlorhexafluorpropan isomerisieren. Ersteres lässt sich beispielsweise durch radikalische Addition von Chlor an HFP darstellen. Das Reaktionsprodukt kann durch Hydrodehalogenierung zu 2H,2H-Hexafluorpropan (HFC-236fa) umgesetzt werden.



HFC-236fa dient als nicht ozonschädliches Kühlmittel. [8]

Diese Art von Reaktion lässt sich auch mit Aluminiumchlorid und Aluminiumbromid durchführen. Die am leichtesten zu isomerisierende Substanz aus dieser Stoffklasse ist 1,2-Dibromtetrafluorethan. Drastische Reaktionsbedingungen sind zur Durchführung mit AlCl_3 (150°C , 9 d) oder AlBr_3 (150°C , 3 d) erforderlich, während die Isomerisierung mit ACF bei Raumtemperatur innerhalb weniger Stunden vollständig abläuft.

2.3.3 Vorteile von ACF gegenüber Antimonpentafluorid

Aufgrund seiner Reaktivität kann ACF als eine sehr starke Lewis-Säure eingestuft werden, deren Aktivität dem SbF_5 gleichkommt. Wenn sich eine Reaktion sowohl mit ACF als auch mit SbF_5 durchführen lässt, dann bietet der Einsatz von ACF eine Reihe von Vorteilen.

- Der technische Einsatz von Antimonhalogeniden ist auf Grund ihres hohen Preises und ihrer Toxizität nur eingeschränkt möglich. ACF ist hingegen aus billigen Chemikalien zugänglich (Aluminiumchlorid und fluorierte Kohlenwasserstoffe) und relativ ungiftig.
- ACF reagiert als *heterogene* Lewis-Säure, SbF_5 reagiert meistens als *homogene* Lewis-Säure. Ein homogener Katalysator löst sich in der Reaktionsmischung und muss im nachhinein aufwendig abgetrennt werden. Ein heterogener Katalysator als Feststoff kann von einer flüssigen Reaktionsphase durch einfaches Filtrieren getrennt werden. Bei Gasreaktionen wird meistens unter Strömungsbedingungen gearbeitet, wodurch sich die Trennung auf die Gasphase beschränkt. Der industrielle Einsatz von ACF würde aufgrund der einfacheren Verfahrenstechnik einen großen Vorteil gegenüber SbF_5 bieten.

- Beim Einsatz fünfwertiger Antimonverbindungen entstehen oft Nebenprodukte durch Oxidationsreaktionen. Daraus resultieren letzten Endes eine geringere Ausbeute und eine kürzere Lebensdauer des Katalysators. Beim Einsatz von ACF entstehen keine Nebenprodukte durch Oxidationsreaktionen.

2.4 Die Stärke von Lewis-Säuren — die pF-Skala

In vielen Reaktionen, die durch ACF katalysiert werden, verhält sich ACF wie eine sehr starke Lewis-Säure. Es ist jedoch relativ schwierig, die Acidität einer Lewis-Säure quantitativ zu beschreiben. Es gibt hier keine universelle Konstante wie etwa den pK_a -Wert zur Beschreibung der Brønsted-Acidität. Es hat eine Reihe von Versuchen gegeben, Lewis-Aciditäten zu quantifizieren.

Ein vielversprechender Ansatz ist die Quantifizierung der Säurestärke einer Lewis-Säure \mathcal{L} über deren Fluoridionenaffinität (FIA). [62] Aufgrund seiner geringen Größe und seiner recht hohen Basizität reagiert das Fluoridion praktisch mit jeder Lewis-Säure.



Je höher die Reaktionsenthalpie dieser Reaktion ist, desto stärker ist die entsprechende Lewis-Säure \mathcal{L} . Experimentell lässt sich diese Reaktionsenthalpie nur für *Gasphasenreaktionen* bestimmen. Für einige Lewis-Säuren ist die FIA experimentell bestimmt worden. Analog zum pK_a -Wert für Brønsted-Säuren kann man einen pF-Wert definieren:

$$\text{pF} = \frac{\text{FIA}}{10 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}} = \frac{\text{FIA}}{41.8684 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}} \quad (2.10)$$

Damit hat man Lewis-Säuren schnell und problemlos nach ihrer Stärke ordnen. Die so erhaltenen pF-Werte gelten jedoch nur für das Modell gasförmige Lewis-Säuren.

Von vielen Lewis-Säuren sind die Fluoridionenaffinitäten experimentell noch nicht bestimmt worden. Die FIA in der Gasphase lässt sich jedoch mit *ab initio* Methoden berechnen. [62] Die direkte Berechnung der Enthalpie von Reaktion (2.9) mit ausreichender Genauigkeit ist quantenchemisch sehr aufwändig (G2, CBS-Q). [63] Thermochemische verlässliche Ergebnisse liefert die Berechnung der FIA über eine isodesmische Reaktion (2.11) und deren Bezug auf einen experimentell bekannten Wert (2.12):



Tabelle 2.2: Berechnete pF-Werte für gasförmige Moleküle (Gaussian MP2/PDZ).

| Molekül | pF | Molekül | pF |
|---------------------|-------|------------------|------|
| SbF ₅ | 12.03 | PF ₅ | 9.49 |
| AlF ₃ | 11.50 | TeF ₅ | 8.34 |
| AlCl ₂ F | 11.50 | BF ₃ | 8.31 |
| AlClF ₂ | 11.47 | GeF ₄ | 8.30 |
| AlCl ₃ | 11.46 | SiF ₄ | 7.35 |
| InF ₃ | 10.75 | XeF ₄ | 5.71 |
| GaF ₃ | 10.70 | SF ₄ | 5.67 |
| AsF ₅ | 10.59 | HF | 3.68 |
| SnF ₄ | 9.82 | NOF | 1.74 |

Die FIA von COF_2 beträgt $209 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($49.9 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$). [62] Die Rechnungen für Edukte und Produkte der Reaktion (2.11) erfolgen jeweils für die gleiche Anzahl an Molekülen und die gleiche Anzahl an Bindungen. Rechnungen auf MP2-Niveau zeigen hier auch ohne Berücksichtigung der Nullpunktsenergie sehr gute Resultate. Ausgewählte pF-Werte zeigt Tabelle 2.2.

In Übereinstimmung mit der Erfahrung ergibt sich, dass Antimonpentafluorid die stärkste Lewis-Säure ist. Andere Lewis-Säuren wie AlCl_3 , AsF_5 , PF_5 oder BF_3 haben ebenfalls recht hohe pF-Werte, es ergibt sich jedoch anhand der pF-Werte eine eindeutige Abstufung in ihrer Säurestärke.

Überraschenderweise sagen die Berechnungen eine sehr hohe Lewis-Acidität für Aluminiumfluorid AlF_3 voraus, die so nicht beobachtet wird. Aluminiumfluorid kann in der heterogenen Katalyse als Lewis-Säure angewendet werden, es erreicht jedoch nicht die Stärke von AlCl_3 oder SbF_5 . Diese Diskrepanz ergibt sich aus der Tatsache, dass die Berechnungen ausschließlich für isolierte, gasförmige Moleküle gültig sind. AlCl_3 und SbF_5 können als isolierte Moleküle reagieren und die entsprechenden Fluoroanionen bilden. Aluminiumfluorid hingegen ist ein polymerer Festkörper (siehe Abschnitt 2.2.1.1) mit einer außerordentlich hohen Sublimationsenthalpie von $301 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ und reagiert stets als *heterogene* Lewis-Säure. Das erklärt die große Diskrepanz zwischen der theoretischen Voraussage und dem tatsächlichen Reaktionsverhalten.

Wie bereits in der Einleitung erwähnt wurde, verhält sich ACF ($\text{AlCl}_x\text{F}_{3-x}$) wie eine Lewis-Säure mit sehr hoher Acidität, die manchmal sogar die des SbF_5 übertrifft. Die Gründe dafür sind bisher weitgehend unklar.

2.5 Zielstellung der Arbeit

2.5.1 Anliegen

Hauptanliegen dieser Arbeit ist es, Informationen über die Struktur des amorphen *Aluminiumchlorofluorids* (ACF, $\text{AlCl}_x\text{F}_{3-x}$, $x \approx 0.05 \dots 0.3$) zu erhalten und damit ein besseres Verständnis seiner hohen Lewis-Acidität zu erreichen. Es soll mit Hilfe chemischer, physikalischer und theoretischer Methoden ein Strukturmodell aufgestellt werden, mit dem sich die herausragende Stellung des ACF innerhalb der Aluminum-Fluor-Verbindungen erklären lässt.

Dabei müssen prinzipiell zwei Bereiche unterschieden werden: Analyse der *Oberfläche* und Analyse des *Bulk* (d.h. alles, was nicht Oberfläche ist). Die relevanten Lewis-sauren, katalytisch aktiven Zentren eines heterogenen Katalysators befinden sich zwar ausschließlich an der Oberfläche, ohne Verständnis des Bulk kann man die Oberfläche jedoch nicht erklären.

ACF ist sehr feuchtigkeitsempfindlich und verliert seine katalytische Aktivität irreversibel, wenn es mit Luft in Kontakt kommt. Aus diesem Grunde mussten sämtliche experimentellen Arbeiten unter Inertgas (Stickstoff oder Argon) durchgeführt werden, und zwar von der Synthese über die Probenvorbereitung bis zur Messung. Auch wenn bei vielen Methoden eine Messung unter Inertgas oder im Vakuum möglich ist, so ist der völlige Luftausschluss bei der Probenvorbereitung und dem Einfüllen in die Messapparatur oftmals mit Schwierigkeiten verbunden.

2.5.2 Zu untersuchende Proben

ACF ($\text{AlCl}_x\text{F}_{3-x}$, $x \approx 0.05 \dots 0.3$) sollte durch Reaktion von Aluminiumchlorid mit Fluortrichlormethan synthetisiert werden. Da insbesondere die Rolle des Chlors noch weitgehend unklar war, sollte untersucht werden, ob auf diesem oder einem ähnlichem Wege ein chloridfreies AlF_3 erhalten werden kann und wie x die katalytische Aktivität beeinflusst. Die Senkung des Chlorgehaltes kann außer durch Reaktion mit CFC_3 auch thermisch oder mit stärkeren Fluorierungsmitteln erfolgen. Neben ACF sollten auch Proben von partiell fluoriertem Aluminiumchlorid untersucht werden ($\text{AlCl}_x\text{F}_{3-x}$ mit $x = 0.05 \dots 3$). Auf diese Weise ist es möglich, die Rolle des Chlors genauer zu bestimmen.

Die Halogenide AlBr_3 und AlI_3 wurden ebenfalls in diese Untersuchungen einbezogen, denn sie sollten sich ebenfalls fluorieren lassen und katalytisch aktive Phasen der Zusammensetzung $\text{AlBr}_x\text{F}_{3-x}$ (ABF) oder $\text{AlI}_x\text{F}_{3-x}$ (AIF) bilden. Diese Verbindungen waren also zu synthetisieren. Die Gemeinsamkeiten und Unterschiede zwischen diesen Phasen und ACF konnten entscheidend zur Klärung der Strukturverhältnisse beitragen.

Weiterhin sollte die Frage geklärt werden, ob analoge Galliumverbindungen dargestellt werden können ($\text{GaCl}_x\text{F}_{3-x}$), und falls ja, inwiefern sie sich von ACF unterscheiden. Galliumverbindungen sind weniger Lewis-sauer als Aluminiumverbindungen. Die stärkste Säure ist nicht immer der beste Katalysator. Für einige Anwendungen sind weniger starke Lewis-Säuren als ACF erforderlich. Aus diesem Grund kann der Einsatz von Galliumverbindungen in der Katalyse durchaus Vorteile gegenüber den analogen Aluminiumverbindungen haben.

Zu Vergleichszwecken wurden die kristallinen Aluminiumfluoride $\alpha\text{-AlF}_3$ und $\beta\text{-AlF}_3$ und die amorphen Aluminiumfluoride am- AlF_3 und HS- AlF_3 in die Untersuchungen mit einbezogen.

2.5.3 Anzuwendende Methoden

2.5.3.1 Bulkmethoden

Die *Festkörper-NMR-Spektroskopie* ist eine sehr gute Methode, um ACF zu untersuchen. Alle beteiligten Kerne (^{19}F , ^{27}Al , ^{35}Cl , ^{37}Cl) sind NMR-aktiv. Fluor-19 hat einen Kernspin von $\frac{1}{2}$ und eine sehr hohe Empfindlichkeit (91% des Protons), es lässt sich relativ problemlos untersuchen. Aluminium-27 ist ein Quadrupolkern mit einem Spin von $\frac{5}{2}$ und einer ausreichend hohen NMR-Empfindlichkeit (26% des Protons). Durch Auswertung der Quadrupoleffekte erhält man zusätzliche Informationen über den Festkörper. Die NMR-spektroskopische Untersuchung der Chlorisotope ist relativ aufwändig, da die Kerne wenig empfindlich sind und große Quadrupolmomente haben. Aus diesem Grunde wurde deren Untersuchung nicht weiter verfolgt.

Die *Röntgenabsorptionsspektroskopie (EXAFS und XANES)* ist eine universelle Methode, die praktisch auf alle Elemente anwendbar ist. Durch sie kann man Informationen über die elektronische Struktur eines Atoms (XANES) und über die Geometrie der näheren Umgebung (EXAFS) gewinnen. Insbesondere bietet sich hier die Möglichkeit, das im ACF enthaltene Chlor (bzw. das Brom im ABF) zu untersuchen.

Die *ESR-Spektroskopie* ist eine sehr empfindliche Methode, die jedoch nur auf paramagnetische Spezies anzuwenden ist. Formal ist ACF ein diamagnetischer Stoff. Im Aluminiumchlorid sind jedoch praktisch immer Fe^{3+} -Ionen enthalten, die einen Elektronenspin von $\frac{5}{2}$ haben. Solche Spezies können als Sonde für die diamagnetische Matrix dienen. Außerdem ist

es bekannt, dass Aluminiumfluorid mit amorphen Anteilen radikalische Spezies stabilisieren kann.

Die *FTIR-Spektroskopie* kann ebenfalls auf alle Festkörper angewendet werden. Amorphe Festkörper liefern Spektren mit sehr breiten Banden, die schwierig auszuwerten sind. Die Methode dient jedoch als Fingerprint, um verschiedene amorphe und kristalline Phasen voneinander zu unterscheiden.

Die *Thermoanalyse (DTA/TG)* untersucht Masseveränderungen und enthalpische Effekte beim Erhitzen von Festkörpern. Alle nichtkristallinen Festkörper sollten beim Erhitzen entweder in einen kristallinen Zustand übergehen oder schmelzen. Das thermische Verhalten von ACF sollte zusätzlichen Aufschluss über dessen amorphe Natur geben.

2.5.3.2 Oberflächenmethoden

Die *Tieftemperaturadsorption* von niedrig siedenden Gasen wie Stickstoff oder Argon bei Temperaturen in der Nähe ihres Siedepunktes liefert eine Reihe von Aussagen über innere und äußere Oberflächen eines Festkörpers. Es kann die Größe der spezifischen Oberfläche bestimmt werden (BET-Oberfläche), daneben erlaubt eine genauere Auswertung der Gestalt der Adsorptionsisothermen (*n*-Methode) und der Hystereseeffekte die Ermittlung der Porengrößenverteilung.

Durch *Photoakustik-FTIR-Spektroskopie* lassen sich an Festkörpern adsorbierte Sondenmoleküle gezielt untersuchen. Diese Methode ist universell einsetzbar und dient der indirekten Charakterisierung katalytisch aktiver Zentren, die mit dem adsorbierten Sondenmolekül wechselwirken. Zur Charakterisierung saurer Zentren werden zweckmäßigerweise basische Sondenmoleküle wie Pyridin oder Nitrile verwendet. Aufgrund der Veränderung des IR-Spektrums bei der Adsorption und der Verschiebung einzelner Banden lassen sich Aussagen über die Natur der Adsorptionszentren treffen. Die charakteristische CN-Streckschwingung eines Nitrils kann sich dabei um bis zu 60 cm^{-1} verschieben.

Die *ESR-Spektroskopie* kann genau so angewendet werden, wenn das zu untersuchende Sondenmolekül paramagnetisch ist. Die Wechselwirkung mit dem Festkörper erzeugt typische Veränderungen im ESR-Spektrum. Phenoxyradikale, Nitrone oder Anilinradikale sind dafür geeignet.

Bei der *temperaturprogrammierten Desorption* wird ein adsorbiertes Sondenmolekül thermisch desorbiert. Die Desorptionstemperatur liegt dabei um so höher, je stärker die Wechselwirkung zwischen Festkörper und Sondenmolekül ist. Die desorbierte Menge kann durch IR-Spektroskopie quantitativ bestimmt werden. Das Desorptionsprofil eines basischen Sondenmoleküls liefert Aussagen über die Stärke der sauren Zentren an der Festkörperoberfläche.

2.5.3.3 Theoretische Methoden

Durch die Betrachtung der Lewis-Acidität von kleinen Modellsystemen wie den monomeren Spezies $\text{AlCl}_n\text{F}_{3-n}$ ($n = 0, 1, 2, 3$) und anderen molekularen Halogeniden der 13. Gruppe sollen Ideen über den elektronischen Einfluss des Chlors auf die Lewis-Acidität von AlF_3 entwickelt werden.

Dazu wurden nach einer kritischen Durchsicht der Literatur Fluoridionenaffinitäten mit *ab initio* Methoden neu berechnet und mit experimentellen Werten verglichen. Zur Unterstützung der theoretischen Ergebnisse sind NMR-spektroskopische Untersuchungen an Lewis-Säure-Base-Komplexen durchgeführt worden.

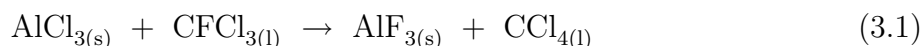
Kapitel 3

Synthese

3.1 Vorüberlegungen

3.1.1 Energetische Betrachtungen

Aluminiumchlorid lässt sich mit einer Vielzahl an organischen Fluorierungsmitteln fluorieren. [5, 6] Das geeignetste Fluorierungsmittel ist Fluortrichlormethan CFCl_3 , mit dem sich die Fluorierung besonders leicht durchführen lässt. Die Reaktion ist stark exotherm. Die Reaktionsenthalpie der hypothetischen vollständigen Austauschreaktion



beträgt dabei über $300 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Tabelle 3.1 (Spalte *a*) vergleicht diese Enthalpie mit analogen Reaktionen anderer Metalltrichloride. Die Enthalpiewerte gelten dabei für die thermodynamisch stabilste Modifikation des jeweiligen Trihalogenids. Die Reaktionsenthalpie der Bildung von ACF ($\text{AlCl}_x\text{F}_{3-x}$, $x \approx 0.05 \dots 0.3$) dürfte kleiner als die von Reaktion (3.1) sein, da kein vollständiger Chlor-Fluor-Austausch stattfindet und darüber hinaus ACF sicherlich keine thermodynamisch stabile Phase ist.

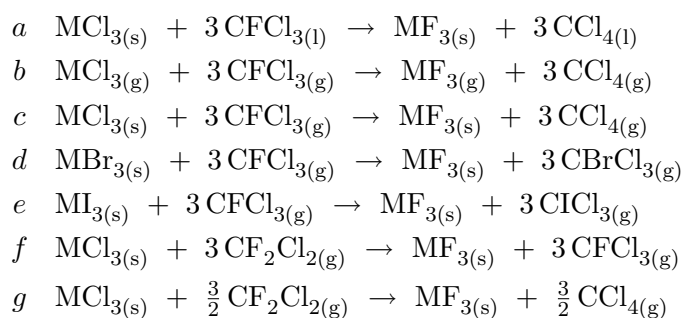
Die hohe Reaktionsenthalpie kommt vor allem durch die ausgeprägte Tendenz des Aluminiumfluoridmoleküls zustande, Assoziate zu bilden (Tabelle 3.2). AlF_3 hat eine sehr hohe Sublimationsenthalpie von etwa $300 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, sie liegt viel höher als die des AlCl_3 . Dieser außergewöhnlich große Unterschied in der Sublimationsenthalpie zwischen Fluorid und Chlorid begünstigt die Fluorierungsreaktion im Falle des Aluminiums aus thermodynamischer Sicht außerordentlich. Die Triebkraft der Reaktion ist letzten Endes die Bildung einer kondensierten Phase.

Betrachtet man die Enthalpien für die Fluorierung in der Gasphase (Tabelle 3.1, Spalte *b*), dann verlieren die Aluminiumverbindungen ihre herausragende Stellung und ordnen sich in ihrer Reaktionsenthalpie zwischen den Bor- und Galliumverbindungen ein.

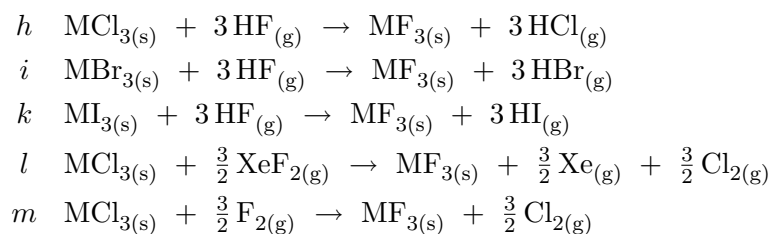
Nach den thermodynamischen Daten aus Tabelle 3.1 sollten prinzipiell auch exotherme Reaktionen anderer Metallchloride (Spalte *a* bzw. *c*), -bromide (Spalte *d*) und -iodide (Spalte *e*) mit Fluortrichlormethan möglich sein. Die Reaktionen können jedoch kinetisch gehemmt sein, und dadurch die Synthese ACF-analoger Phasen unmöglich machen.

Tabelle 3.1: Reaktionsenthalpien der Fluorierung von Metalltrihalogeniden mit verschiedenen Fluorierungsmitteln (in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$).

| M | CFCl_3 | | | | | CF_2Cl_2 | |
|-----|-----------------|--------|--------|--------|--------|--------------------------|--------|
| | a | b | c | d | e | f | g |
| B | | −175.9 | | | | | |
| Al | −306.8 | −67.6 | −247.4 | −258.6 | −391.7 | −195.8 | −221.6 |
| Ga | −152.5 | 47.2 | −93.1 | −127.4 | −119.8 | −41.5 | −67.3 |
| In | −155.0 | 75.5 | −95.6 | −38.5 | −139.4 | −44.0 | −69.8 |
| Sc | −195.2 | −8.9 | −135.8 | −159.9 | | −84.2 | −110.0 |
| Fe | −142.4 | −10.7 | −83.0 | | | −31.4 | −57.2 |
| Cr | −119.3 | | −59.9 | −0.1 | −152.4 | −8.3 | −34.1 |



| M | HF | | | XeF_2 | F_2 |
|-----|--------|--------|--------|----------------|--------------|
| | h | i | k | l | m |
| Al | −263.9 | −290.8 | −310.8 | −558.5 | −804.5 |
| Ga | −109.6 | −159.6 | −38.9 | −404.2 | −650.2 |
| In | −112.1 | −70.7 | −58.5 | −406.7 | −652.7 |
| Sc | −152.3 | −192.1 | | −446.9 | −692.7 |
| Fe | −99.5 | | | −394.1 | −640.1 |
| Cr | −76.4 | −32.3 | −71.5 | −371.0 | −617.0 |



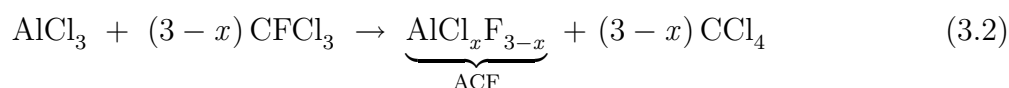
thermodynamische Daten aus [64], CBrCl_3 und CICl_3 aus [65]

Tabelle 3.2: Assoziationsenthalpien von Aluminium- und Galliumhalogeniden (in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$).

| X | AlX_3 | | GaX_3 | | |
|-----|----------------|--------|----------------|--------|---|
| | a | b | a | b | |
| F | -101.5 | -301.1 | | -242.1 | $a \quad \text{MX}_{3(\text{g})} \rightarrow \frac{1}{2}\text{M}_2\text{X}_{6(\text{g})}$ |
| Cl | -63.3 | -121.0 | -52.9 | -101.8 | $b \quad \text{MX}_{3(\text{g})} \rightarrow \text{MX}_{3(\text{s})}$ |
| Br | -58.1 | -100.8 | -36.1 | -79.6 | |
| I | -51.5 | -109.8 | -18.0 | -101.7 | |

3.1.2 Syntheseverfahren

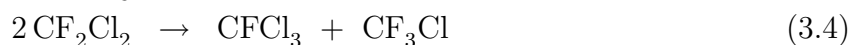
Die Synthese von ACF kann prinzipiell in einem großen Ansatz durchgeführt werden.



Dabei sind jedoch zwei Dinge zu beachten. Zum einen ist die Reaktionswärme relativ hoch. Sie muss auf geeignete Weise abgeführt werden. Zum zweiten ist der Siedepunkt des CFCl_3 mit 24°C relativ niedrig. Bei Reaktionen am Rückfluss sollte der Kühler mit Trockeneis gekühlt werden, da ansonsten viel von dem wertvollen Edukt verloren geht. Am Ende der Reaktion werden die flüchtigen Produkte im Vakuum verdampft und es bleibt in quantitativer Ausbeute ACF zurück. Der genaue Gehalt x an Chlorid am Ende der Reaktion muss für jeden Ansatz durch chemische Analyse bestimmt werden.

Sowohl AlCl_3 als auch ACF sind außerordentlich feuchtigkeitsempfindlich. Sämtliche Reaktionen müssen unter Schutzgas durchgeführt werden. Der Erfolg der Synthese hängt maßgeblich davon ab, wie gut der Ausschluss von Wasser und anderen Lewis-Basen bei der Synthese gelingt.

Für die Synthese von ACF muss auf jeden Fall ein Überschuss an CFCl_3 eingesetzt werden, da ein Teil des Eduktes verloren geht. Wenn sich eine kleine Menge des sehr stark Lewis-sauren ACF gebildet hat, dann dismutiert das CFCl_3 gemäß



und bildet höher fluoridierte Methanderivate. Diese haben sehr niedrige Siedepunkte und verdampfen aus der Reaktionsmischung.

Drei Verfahren zur Durchführung der Synthese sollen hier kurz näher beschrieben werden. Sinngemäß können die hier beschriebenen Verfahren auch zur Fluorierung anderer Metallhalogenide (wie AlBr_3 oder GaCl_3) angewendet werden. Auf die speziellen Probleme wird bei den jeweiligen Verbindungen eingegangen.

3.1.2.1 Direkte Reaktion

AlCl_3 wird in einem Rundkolben mit Rückflusskühler vorgelegt. Der Kolben wird mit Eis gekühlt, der Rückflusskühler mit Trockeneis. Dazu wird unter starkem Rühren schnell soviel CFCl_3 gegeben, dass der ganze Feststoff bedeckt ist. Die Reaktion startet sofort. Trotz der Eiskühlung refluxiert die flüssige Phase. Das Eis schmilzt relativ schnell und muss während der Reaktion erneuert werden. Lokal kann die Reaktionsmischung sehr heiß werden,

besonders in der Anfangsphase der Reaktion, wenn die ersten Tropfen CFCl_3 auf das AlCl_3 auftreffen. Der Reaktionskolben kann auch mit Trockeneis gekühlt werden. Aber auch dann wird die Reaktionsmischung im Moment der ersten Zugabe des Fluorierungsmittel lokal sehr heiß.

Anschließend wird das restliche CFCl_3 langsam zutropft. Wenn das AlCl_3 weitgehend fluoriert ist, nimmt die Heftigkeit der Reaktion ab. Dann sollte noch eine gewisse Zeit weiter gerührt werden, am besten über Nacht, um eine weitgehende Fluorierung zu erreichen.

Die Reaktion ist relativ schwer zu kontrollieren und sollte deshalb nur bedingt eingesetzt werden.

3.1.2.2 Verdünnungsmethode

Diese Synthesemethode ist eine Verbesserung der eben beschriebenen. Das Hauptproblem bei der ACF-Synthese sind die ersten Tropfen Fluorierungsmittel, die ungekühlt mit dem AlCl_3 in Kontakt kommen und lokal eine starke Hitzeentwicklung verursachen. Aus diesem Grund wird das Aluminiumhalogenid vor der Reaktion mit einem inerten, wasserfreien Verdünnungsmittel bedeckt. Als geeignet für diesen Zweck haben sich Tetrachlormethan CCl_4 oder perfluorierte Alkane (wie z.B. C_6F_{14}) erwiesen, die beide weder mit AlCl_3 noch mit ACF reagieren.

Nun kann man das CFCl_3 in kleinen Portionen langsam zutropfen. Bei einem Ansatz von 10 g AlCl_3 und mehr sollte das Fluorierungsmittel in einem Zeitraum von zwei bis drei Stunden zugegeben werden. Die ersten Tropfen CFCl_3 lösen sich im Verdünnungsmittel und treffen nicht direkt auf das AlCl_3 . Die entstandene Reaktionswärme wird von der Mischung aufgenommen, und es werden dadurch lokale Überhitzungen vermieden.

Auch bei dieser Art der Reaktionsführung sollte nach der Zugabe des gesamten CFCl_3 noch über Nacht gerührt werden.

3.1.2.3 Kondensationsmethode

Diese Synthesemethode ist nur für kleine Ansätze (≤ 1 g) geeignet. Sie ist am einfachsten durchzuführen. AlCl_3 und ein Magnetrührfisch werden in einem 100 ml-Kolben, der mit einem Teflonventil mit einem relativ großem Durchgang versehen ist (4 bis 6 mm), vorgelegt, evakuiert und auf 77 K gekühlt. Darauf wird die gewünschte Menge CFCl_3 kondensiert. Der Kolben wird luftdicht verschlossen und langsam unter Rühren erwärmt. Nun wird im verschlossenen Kolben bei Raumtemperatur mehrere Stunden lang gerührt.

3.1.3 Test auf katalytische Aktivität

Der Erfolg der ACF-Synthese kann durch eine katalytische Reaktion überprüft werden. Eine geeignete Testreaktion ist die Isomerisierung von 1,2-Dibromhexafluorpropan (BFC 216baB2) zu 2,2-Dibromhexafluorpropan (BFC 216aaB2), die bereits im Abschnitt 2.3.2.2 vorgestellt wurde.



Die Reaktion ist schnell und einfach in einem kleinen Kolben durchzuführen. Die genaue Verfahrensweise ist in Abschnitt 10.3.1 beschrieben.

Reaktion (3.5) läuft nur mit sehr starken Lewis-Säuren wie ACF oder SbF_5 . AlCl_3 und AlBr_3 zeigen unter den hier angewendeten Bedingungen Umsätze von unter 1%, während der

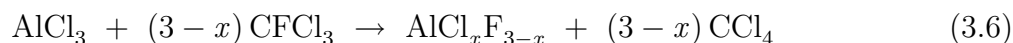
Umsatz mit ACF im Allgemeinen bei über 90% liegt. Deshalb lässt sich mit dieser Reaktion der Syntheseerfolg sehr gut überprüfen.

Eine Ausbeute von 100% lässt sich mit dieser Art der Reaktionsführung nur schlecht erreichen. Das entstehende Produkt BFC 216aaB2 ist bei Raumtemperatur fest, umschließt den Katalysator und verhindert eine Isomerisierung der letzten Reste des Eduktes.

3.2 Ergebnisse der Fluorierungsreaktionen an Aluminiumhalogeniden

3.2.1 Fluorierung von Aluminiumchlorid

Durch Fluorierung von AlCl_3 mit CFCl_3 wird mit allen drei beschriebenen Methoden ACF erhalten.



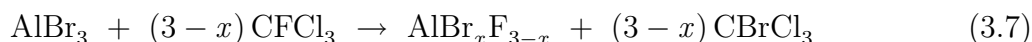
Für große Ansätze hat sich die Verdünnungsmethode als das beste Verfahren erwiesen. Auf diese Art und Weise lässt sich ACF im Maßstab von 50 g und mehr problemlos darstellen. Prinzipiell sollten auch noch deutlich größere Ansätze möglich sein. Die Bildung des ACF ist an einer beginnenden Gelbfärbung der Probe zu erkennen. Mit steigendem Fluorierungsgrad verschiebt sich die Farbe mehr nach orange, nach der Trocknung erhält man das ACF als dunkelgelbes Pulver. Der Chloridgehalt x liegt bei $x \approx 0.1 \dots 0.15$, und es ist stets etwa 1% Kohlenstoff enthalten. Für kleine Mengen (< 1 g) ist die Kondensationsmethode durchaus brauchbar und wegen ihrer Einfachheit vorzuziehen. Die katalytische Aktivität des ACF bei der Isomerisierung von 1,2-Dibromhexafluorpropan ist sehr hoch, die Ausbeuten liegen stets über 90%.

Es sind keine nennenswerten Unterschiede zwischen ACF-Proben, die nach den verschiedenen Methoden synthetisiert wurden, festzustellen. Bei der Verdünnungsmethode ist es für die Güte des ACF ohne Bedeutung, ob als Verdünnungsmittel CCl_4 oder ein Perfluoralkan verwendet wird. Weder durch längeres Rühren noch durch Erhitzen am Rückfluss lässt sich das Chlorid vollständig entfernen.

Alle auf diese Weise hergestellten Phasen zeigen keine Reflexe in der Röntgenbeugung.

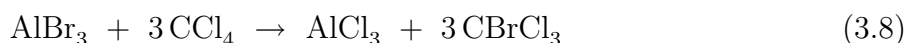
3.2.2 Fluorierung von Aluminiumbromid

Die Fluorierung von AlBr_3 mit CFCl_3 ist stärker exotherm als die Fluorierung von AlCl_3 (vgl. Tabelle 3.1 Spalten *c* und *d*).



Aluminiumbromid hat einen Schmelzpunkt von 97°C . Deshalb muss eine lokale Überhitzung auf jeden Fall vermieden werden, da das Edukt ansonsten zu einem Klumpen zusammenschmilzt, der nur sehr schwer weiter reagiert. Die direkte Reaktion von AlBr_3 mit reinem CFCl_3 ist deshalb ungeeignet.

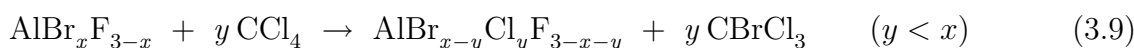
Die Verdünnungsmethode ist prinzipiell besser geeignet. Allerdings kann hier nicht CCl_4 als Verdünnungsmittel verwendet werden, da es dabei zu Halogenaustauschreaktionen des Typs



kommt. Perfluoralkane sind als Verdünnungsmittel besser geeignet, sie reagieren weder mit AlBr_3 noch mit ABF.

Es entstehen Phasen der Zusammensetzung $\text{AlBr}_x\text{F}_{3-x}$ mit $x \approx 0.1 \dots 0.15$ und etwa 1% Kohlenstoffgehalt. Ihre katalytische Aktivität ist genauso hoch, wie die des entsprechenden ACF. Auch die Kondensationsmethode führt zu katalytisch aktiven Phasen. Die Farbe von ABF ist im Allgemeinen etwas dunkler als die von ACF. Auch ABF zeigt keine Reflexe in der Röntgenbeugung.

Wie schon im Falle des ACF lässt sich auch hier durch längeres Rühren oder Erhitzen am Rückfluss keine Senkung von x mehr erreichen. Statt dessen laufen Nebenreaktionen wie



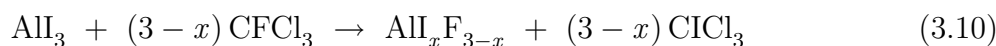
ab, die zwar die katalytische Aktivität der entstehenden Phase nicht beeinflussen, aber ein relativ schwer analysierbares Produkt ergeben. Unter Anderem konnten nach längerem Rühren von ABF mit CFCl_3 geringe Mengen des Austauschproduktes CFBrCl_2 nachgewiesen werden.

Das bei Reaktion (3.7) entstehende CBrCl_3 ist im Kontakt mit der sehr starken Lewis-Säure ABF nicht stabil. In einer Folge von Dismutierungsreaktionen bilden sich CCl_4 , CBr_2Cl_2 , CBr_3Cl und CBr_4 . Letzteres zersetzt sich unter Lichteinfluss langsam. Alle diese Produkte wurden durch ^{13}C -NMR-Spektroskopie nachgewiesen.

3.2.3 Fluorierung von Aluminiumiodid

Die Fluorierung von AlI_3 mit CFCl_3 war nicht erfolgreich. Die Reaktion ist noch stärker exotherm als die Fluorierung von AlBr_3 (vgl. Tabelle 3.1 Spalten *c*, *d* und *e*). Es wurde die Verdünnungsmethode (siehe 3.1.2.2) mit Perfluorhexan angewendet.

Primär bilden sich wahrscheinlich fluorierte Aluminiumiodofluorid-Phasen:



Die entstehenden iodorganischen Verbindungen gehen jedoch eine Reihe von Nebenreaktionen ein. Durch Dismutierung entstehen aus ClCl_3 die Produkte CCl_4 , Cl_2Cl_2 , Cl_3Cl und Cl_4 . Solche Verbindungen mit mehrere Iodatomen an einem Kohlenstoffatom (insbesondere Cl_4) sind instabil und extrem lichtempfindlich. Sie zersetzen sich unter Bildung von elementarem Iod. Weiterhin können Reaktionen des Typs



ablaufen, die zusätzlich Iod generieren.

Im Ergebnis der Reaktion wurde stets ein schwarzes Gemisch erhalten, in dem große Mengen Iod vorhanden waren. Alle Versuche, das Iod abzusublimieren oder mit einem organischen Lösungsmittel herauszulösen, führten zu einem immer noch schwarzen Feststoff, der keinerlei katalytische Aktivität aufwies.

3.2.4 Partielle Fluorierung

Partiell fluorierte Proben von Aluminiumchlorid und -bromid $\text{AlX}_x\text{F}_{3-x}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) sind dargestellt worden. Das beste Verfahren dafür ist eine Kombination aus Verdünnungs- und Kondensationsmethode. Eine kleine Menge des Halogenids (<1.5 g) wird mit Perfluorhexan

Tabelle 3.3: Katalytische Aktivität verschiedener Aluminiumhalogenidphasen in der Isomerisierung von 1,2-Dibromhexafluorpropan. Zur Durchführung siehe Abschnitt 10.3.1.

| Verbindung | Aktivität (%) |
|-------------------------------------|---------------|
| $\text{AlCl}_3, \text{AlBr}_3$ | < 0.1 |
| $\text{AlCl}_{2.39}\text{F}_{0.61}$ | 0.1 |
| $\text{AlCl}_{1.75}\text{F}_{1.25}$ | 9 |
| $\text{AlCl}_{1.25}\text{F}_{1.75}$ | 21 |
| $\text{AlCl}_{0.80}\text{F}_{2.20}$ | 42 |
| $\text{AlCl}_{0.13}\text{F}_{2.87}$ | > 90 |
| $\text{AlBr}_{0.13}\text{F}_{2.87}$ | > 90 |

bedeckt. Auf diese Mischung wird bei 77 K die entsprechende Menge CFCl_3 kondensiert. Die Zugabe eines Verdünnungsmittels ist unbedingt erforderlich, damit auch bei kleinen Mengen CFCl_3 eine rührbare Mischung entsteht. Dadurch wird das Aluminiumhalogenid gleichmäßig fluoriert, und es entstehen nicht Bereiche von stark fluoriertem Produkt neben Bereichen von wenig fluoriertem Produkt.

Nach dem Auftauen der Mischung ist es ausreichend, nur eine kurze Zeit zu rühren. Wird zu lange gerührt, dann treten im Falle des Aluminiumbromids unerwünschte Nebenreaktionen des Typs (3.9) auf. Die quantitative Bestimmung von Brom und Chlor nebeneinander in solchen Produkten ist relativ schwierig. Alle diese Proben enthalten etwa 1% Kohlenstoff.

Die katalytische Aktivität in der Isomerisierung von BFC 216baB2 ist um so höher, je niedriger x in den entsprechenden Proben von $\text{AlCl}_x\text{F}_{3-x}$ oder $\text{AlBr}_x\text{F}_{3-x}$ ist, d.h. je mehr Fluor in den Festkörper eingebaut wurde (siehe Tabelle 3.3). Die höchste Aktivität wird erreicht, wenn x etwa 0.3 ist. Für die Phasen mit noch kleineren Werten von x lassen sich keine Unterschiede in der katalytischen Aktivität mehr feststellen.

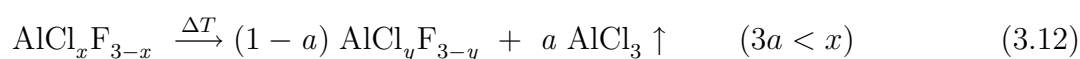
3.3 Senkung des Chloridgehaltes in ACF

Ausgehend von ACF der Zusammensetzung $\text{AlCl}_{0.15}\text{F}_{2.85}$ ließ sich dessen Chloridgehalt durch Mörsern und erneute, längere Umsetzung mit CFCl_3 nicht unter $x \approx 0.1$ senken. Deshalb wurde mit anderen Methoden versucht, aus dieser Probe eine chloridarme bzw. chloridfreie Phase herzustellen.

3.3.1 Thermische Behandlung

Wird ACF ($\text{AlCl}_{0.15}\text{F}_{2.85}$) im Hochvakuum (Turbopumpe, 10^{-3} Pa) auf 150°C erhitzt, dann wird eine deutliche Farbvertiefung beobachtet. Nach einiger Zeit wird die Probe schwarz, an den kälteren Stellen der Apparatur setzen sich Kristalle von Aluminiumchlorid ab. Die Bildung des AlCl_3 verläuft dabei sehr langsam.

Der schwarze Rückstand hat eine Zusammensetzung von $\text{AlCl}_{0.08}\text{F}_{2.92}$. Die abgelaufene Reaktion kann wie folgt formuliert werden:



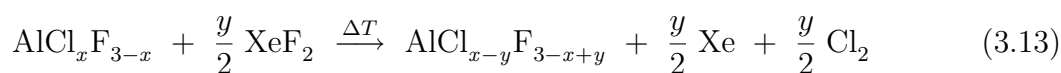
Die entstandene Phase ist immer noch röntgenamorph. Die Schwarzfärbung ist auf die Bildung von geringen Mengen Coke zurückzuführen.

Die katalytische Aktivität des so erhaltenen schwarzen Feststoffes ist genau so hoch, wie die des ursprünglichen ACF. Offenbar kann AlCl_3 aus dem ACF sublimieren, ohne dass die Struktur des ACF in nennenswerter Weise beeinflusst wird.

3.3.2 Reaktion mit Xenondifluorid

Xenondifluorid (XeF_2) ist ein sehr starkes oxidatives Fluorierungsmittel (Tabelle 3.1, Spalte *l*) und gut geeignet, Reste von Chlorid im ACF zu oxidieren. Dabei entstehen lediglich gasförmige Reaktionsprodukte (Xe und Cl_2). Ungeachtet der hohen Reaktionswärme verlaufen Reaktionen mit XeF_2 jedoch relativ kontrolliert.

Wird ACF bei 80°C mit XeF_2 behandelt, so entsteht ein weißer, röntgenamorpher Feststoff der Zusammensetzung $\text{AlCl}_{0.04}\text{F}_{2.96}$. Die abgelaufene Reaktion lässt sich wie folgt formulieren:



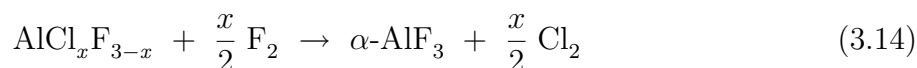
Durch längere Reaktion mit XeF_2 lässt sich kein chloridfreies Produkt gewinnen. Der entstandene weiße Feststoff ist katalytisch genauso aktiv wie ACF. Auch bei dieser Art der Nachbehandlung scheint die Struktur des ACF weitgehend erhalten zu bleiben.

Es ist interessant anzumerken, dass die katalytische Aktivität des ACF nicht an dessen gelbe bis orange Farbe gekoppelt ist. Die Farbe verschwindet bei der Behandlung mit Xenondifluorid, die katalytische Aktivität bleibt erhalten.

3.3.3 Reaktion mit elementarem Fluor

Elementares Fluor ist eines der stärksten Oxidationsmittel. Reaktionen mit elementarem Fluor sind i.A. sehr stark exotherm (Tabelle 3.1, Spalte *m*). Mit Fluor sollten sich die letzten Chloridreste aus ACF entfernen lassen.

Kommt ACF mit gasförmigem Fluor in Kontakt, so leuchtet die Probe sofort hellglühend für einige Sekunden. Anschließend bleibt ein reinweißes Pulver zurück, das durch XRD als $\alpha\text{-AlF}_3$ identifiziert wurde. Offenbar ist folgende Reaktion abgelaufen:



Zusätzlich werden alle restlichen organischen Spezies (ca. 1% Kohlenstoff im ACF) oxidiert. Die bei den Oxidationsreaktionen freiwerdende Reaktionswärme verursacht lokale Überhitzungen. Dadurch kommt es zur Kristallisation der amorphen Phase. Das so gewonnene $\alpha\text{-AlF}_3$ zeigt keinerlei katalytische Aktivität mehr.

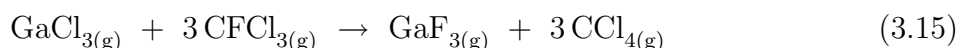
3.4 Fluorierung von Galliumhalogeniden

Die Bildung von Galliumfluorid durch Umsetzung von Galliumchlorid, -bromid oder -iodid mit CFCl_3 ist deutlich weniger exotherm als die Reaktion der entsprechenden Aluminiumverbindungen (Tabelle 3.1, Spalten *c*, *d* und *e*). Galliumhalogenide können ohne zusätzliche Kühlung mit CFCl_3 zur Reaktion gebracht werden.

Bei der Reaktion von GaCl_3 mit CFCl_3 tritt ein interessantes Phänomen auf: Galliumchlorid löst sich vollständig in Fluortrichlormethan. Nach einigen Stunden fällt ein amorpher brauner Feststoff der Zusammensetzung $\text{GaCl}_x\text{F}_{3-x}$ mit $x \approx 1.2 \dots 1.5$, der sich auch durch

Erhitzen am Rückfluss nicht weiter fluorieren lässt. Im Gegensatz zum ACF besitzt das so erhaltene Galliumchlorofluorid (GCF) keinerlei katalytische Aktivität in der Isomerisierung von BFC 216baB2 (siehe Abschnitt 3.1.3).

Der geringe Fluorierungsgrad des GCF ist darauf zurückzuführen, dass sich das Galliumchlorid im CFCl_3 als Ga_2Cl_6 löst. Da die Solvatationsenergien von neutralen Molekülen in polyhalogenierten Lösungsmitteln relativ klein sind, soll hier stellvertretend die entsprechende Gasphasenreaktion betrachtet werden:



Sie ist *endotherm* ($47.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), d.h. die Übertragung des Fluors von Kohlenstoff auf Gallium ist thermodynamisch ungünstig.

Zur weiteren Fluorierung wurde GCF bei erhöhter Temperatur (bis 350°C) mit CHClF_2 umgesetzt. Dabei entsteht ein grauweißes Pulver der Stöchiometrie GaF_3 . Das Röntgenbeugungsdiagramm dieses Produktes stimmt mit keiner der bisher bekannten Galliumfluoridphasen ($\alpha\text{-GaF}_3$ und $\beta\text{-GaF}_3$) überein, ist jedoch dem des $\eta\text{-AlF}_3$ bzw. $\text{Al}(\text{F}, \text{OH})_3$ sehr ähnlich. Es wurde eine neue Modifikation des Galliumfluorids mit Pyrochlorstruktur erhalten, in Analogie zur entsprechenden Aluminiumverbindung erhält sie den Namen $\eta\text{-GaF}_3$. Eine Beschreibung des Struktur findet sich in Anhang A.1.

Fluorierung des GCF mit gasförmigem HF bei 150°C führte zu einem Gemisch von α - und $\beta\text{-GaF}_3$.

Galliumbromid lässt sich schlechter fluorieren als Galliumchlorid. GaBr_3 löst sich nicht in CFCl_3 , bei der Reaktion entstehen Feststoffe mit nur 5 bis 10% Fluor. In der überstehenden Lösung konnten größere Mengen von CFBrCl_2 nachgewiesen werden, offenbar ist der Brom-Chlor-Austausch unter den hier angewendeten Reaktionsbedingungen günstiger als der Brom-Fluor-Austausch.

Galliumiodid reagiert auch bei längerem Erhitzen am Rückfluss nicht mit Fluortrichlormethan.

Im Rahmen der Synthese von GaBr_3 und GaI_3 konnten die Kristallstrukturen dieser Stoffe durch Röntgenbeugung an Einkristallen erstmals bestimmt werden (siehe Anhang A.2).

3.5 Zusammenfassung

Hier sollen die Ergebnisse der synthetischen Arbeiten noch einmal kurz zusammengefasst werden.

Die Reaktion von Aluminiumchlorid mit Fluortrichlormethan ist stark exotherm. Die Reaktionswärme muss auf eine geeignete Weise abgeführt werden, um lokale Erhitzung zu vermeiden. Das geschieht am besten, indem das Aluminiumchlorid vor der Reaktion mit einem geeigneten Lösungsmittel wie z.B. CCl_4 oder Perfluoralkan bedeckt wird.

Unabhängig davon, wie lange fluoriert wird, entsteht ACF der Zusammensetzung $\text{AlCl}_x\text{F}_{3-x}$ mit $x \approx 0.1 \dots 0.15$. ACF ist röntgenamorph und hat eine gelbliche Farbe. Es ist sehr starke Lewis-sauer, so katalysiert es z.B. die Isomerisierung von 1,2-Dibromhexafluorpropan, die ansonsten eine sehr starke Lewis-Säure wie SbF_5 erfordert.

Beim Erhitzen im Vakuum auf 200°C sublimiert aus diesem Festkörper unter langsam Aluminiumchlorid heraus, das ist mit einer Schwarzfärbung verbunden. Die katalytische Aktivität bleibt dabei erhalten. Durch Reaktion mit XeF_2 wird ACF weiß, der Chloridgehalt

sinkt, das Chlor kann aber nicht vollständig entfernt werden. Auch hier bleibt die katalytische Aktivität erhalten.

Aluminiumbromid lässt sich mit CFCl_3 ebenfalls zu einem sehr stark Lewis-sauren Festkörper ABF der Zusammensetzung $\text{AlBr}_x\text{F}_{3-x}$ mit $x \approx 0.1 \dots 0.15$ fluorieren. Dessen katalytische Aktivität ist ebenso hoch, wie die des ACF. Bei der Reaktion ist darauf zu achten, dass es neben einem Brom-Fluor-Austausch zwischen fester und flüssiger Phase auch zu einem Brom-Chlor-Austausch kommen kann.

Die Fluorierung von Aluminiumiodid führt nicht zu einem stark Lewis-sauren Festkörper der erwarteten Zusammensetzung $\text{AlI}_x\text{F}_{3-x}$.

Galliumchlorid lässt sich mit CFCl_3 zu einer Phase der Zusammensetzung $\text{GaCl}_x\text{F}_{3-x}$ mit $x \approx 1.2 \dots 1.5$ fluorieren. Diese Phase zeichnet sich nicht durch besonders hohe Lewis-Acidität aus. Durch weitere Fluorierung mit CHClF_2 bei höherer Temperatur entsteht daraus eine neue kristalline Modifikation des Galliumfluorids. Galliumbromid lässt nicht nur schlecht mit CFCl_3 fluorieren, Galliumiodid reagiert überhaupt nicht mit CFCl_3 . Die Galliumverbindungen wurden im Folgenden nicht weiter untersucht.

Die Namen und Kürzel der in den folgenden Kapiteln untersuchten Proben sind in Tabelle 3.4 aufgeführt. Sofern nicht anderes ausgewiesen, wurde für die weiteren Untersuchungen ACF verwendet, dass nach der Verdünnungsmethode hergestellt wurde.

Tabelle 3.4: Übersicht über die untersuchten Proben

| Probe | Beschreibung | Synthese |
|-------------------------------|--|--------------------------------|
| ACF | $\text{AlCl}_x\text{F}_{3-x}$ mit $x \approx 0.1 \dots 0.15$ | Abschnitt 10.4.1 |
| ABF | $\text{AlBr}_x\text{F}_{3-x}$ mit $x \approx 0.1 \dots 0.15$ | Abschnitt 10.4.2 |
| $\text{AlCl}_n\text{F}_{3-n}$ | partiell fluoriertes AlCl_3 mit $0.3 < n < 3$ | Abschnitt 10.4.4 |
| $\text{AlBr}_n\text{F}_{3-n}$ | partiell fluoriertes AlBr_3 mit $0.3 < n < 3$ | Abschnitt 10.4.4 |
| $\alpha\text{-AlF}_3$ | kristalline Phase | Abschnitt 10.4.8 |
| $\beta\text{-AlF}_3$ | kristalline Phase | Abschnitt 10.4.9 |
| am- AlF_3 | amorphes AlF_3 aus wässriger Lösung | Abschnitt 10.4.10 |
| HS- AlF_3 | amorphes <i>high surface</i> AlF_3 | eigener Arbeitskreis, [48, 49] |

Kapitel 4

Charakterisierung des Bulk

4.1 Einführung

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Untersuchung der Festkörper ACF und ABF sowie einiger kristalliner und amorpher Vergleichssubstanzen mit den Methoden der FTIR-Spektroskopie, NMR-Spektroskopie, Röntgenabsorptionsspektroskopie und ESR-Spektroskopie präsentiert. Alle diese spektroskopischen Methoden sind Bulkmethoden, d.h. der gesamte Festkörper trägt zum erhaltenen Spektrum bei. Dabei werden Beiträge der Festkörperoberfläche natürlich mit erfasst, aber der Anteil der Oberfläche am gesamten Festkörper ist sehr gering und fällt bei der überwiegenden Mehrzahl der Spektren nicht ins Gewicht.

ACF und ABF sind amorphe Festkörper. In amorphen Festkörpern gibt es normalerweise keine diskreten Bindungslängen und Bindungswinkel, sondern diese sind in den meisten Fällen statistisch verteilt. Die Breite der Verteilung von Bindungslängen ist meistens relativ schmal, da deren Veränderung einen hohen energetischen Aufwand erfordert.

Im Gegensatz dazu können die Verteilungen der Bindungswinkel und Diederwinkel oftmals sehr breit sein. Aluminiumfluoride sind aus eckenverknüpften AlF_6 -Oktaedern aufgebaut (siehe Abschnitt 2.2.1). Der Bindungswinkel Al-F-Al zwischen zwei Oktaedern kann aus rein geometrischen Gründen Werte zwischen 132° und 180° annehmen. [66] Diederwinkel sind durch die Geometrie noch weniger begrenzt.

Wegen der statistischen Verteilung der Bindungslängen, Bindungswinkel und Diederwinkel kann das Spektrum eines amorphen Festkörpers als eine Superposition vieler leicht unterschiedlicher Spektren aufgefasst werden. Das resultiert oft in Strukturverlusten gegenüber den Spektren kristalliner Substanzen. Beiträge, die in kristallinen Festkörpern schmale und ausgeprägte Resonanzen verursachen, werden dadurch i.A. verbreitert und können unter Umständen überhaupt nicht mehr beobachtet werden.

Aus diesem Grunde können die Spektren amorpher Festkörper in vielen Fällen nicht mit einem einzigen Satz spektraler Parameter quantitativ beschrieben werden. Das gelingt dann nur, wenn für die spektralen Parameter auch eine statistische Verteilung angenommen wird. Welche konkrete Verteilungsfunktion dafür gewählt wird, hängt vom jeweiligen Modell ab und wird an den gegebenen Stellen diskutiert werden.

4.2 Infrarotspektroskopie (FTIR)

4.2.1 Einführung

Bei der Infrarotspektroskopie werden Normalschwingungen im Festkörper durch elektromagnetische Wellen im Infrarotbereich angeregt. Diese Methode lässt sich praktisch auf jeden Festkörper anwenden. Die Intensität der Banden wird durch die Dipolaktivität der Schwingungen bestimmt, die Lage der Banden durch das Verhältnis aus reduzierter Masse und Kraftkonstante. Aluminium-Fluor-Bindungen haben eine überaus hohe Dipolaktivität, dadurch sind die entsprechenden Banden im IR-Spektrum sehr intensiv.

Aluminiumfluoride und Fluoroaluminat sind überwiegend aus oktaedrischen AlF_6^- -Einheiten aufgebaut (siehe Abschnitt 2.2.1). Daneben gibt es einige wenige Fluoroaluminat mit tetraedrisch koordinierten Aluminatanionen.

Eine ideal oktaedrische Baueinheit AB_6 mit der Symmetrie O_h hat sechs Grundschnwingungen, von denen lediglich eine Valenz- und eine Deformationsschwingung der Rasse F_{1u} IR-aktiv sind. Eine ideal tetraedrische Baueinheit AB_4 mit der Symmetrie T_d hat vier Grundschnwingungen, von denen ebenfalls eine Valenz- und eine Deformationsschwingung der Rasse F_2 IR-aktiv sind.

Die isolierten Fluoroaluminationen AlF_4^- und AlF_6^{3-} lassen sich IR-spektroskopisch sehr leicht unterscheiden. Das oktaedrische Hexafluoroaluminat hat je eine Bande bei 590 und 390 cm^{-1} , das tetraedrische Tetrafluoroaluminat hat je eine Bande bei 780 und 290 cm^{-1} .

Sind derartige Einheiten in einen Festkörper eingebaut, so wird die Anzahl und Intensität der IR-aktiven Schwingungen zusätzlich durch die lokale Symmetrie bestimmt. Befindet sich ein im freien Zustand oktaedrisches Teilchen wie AlF_6^{3-} im Festkörper auf einem Gitterplatz niedrigerer Symmetrie, so werden mehr Banden IR-aktiv. So spalten sich dessen IR-aktive Banden beim Übergang von kubischer zu tetragonaler Symmetrie ($O_h \rightarrow D_{4h}$) in jeweils zwei Komponenten auf, die allerdings auch nur dann im Spektrum sichtbar sind, wenn die Verzerrung der Symmetrie relativ groß ist. Sehr deutlich ist dieser Effekt z.B. bei Fluoromanganaten(III) zu beobachten. MnF_6^{3-} unterliegt als d^4 -System einer tetragonalen Jahn-Teller-Verzerrung und zeigt bis auf ganz wenige Ausnahmen stets zwei Banden für Valenz- und Deformationsschwingung.

Bei den polymeren Anionen ${}^1_\infty[\text{AlF}_{(2/2)}\text{F}_4]^{2-}$ ($= \text{AlF}_5^{2-}$) und ${}^2_\infty[\text{AlF}_{(4/2)}\text{F}_2]^-$ ($= \text{AlF}_4^-$) (Abbildung 2.1), die formal tetragonale Symmetrie haben, tritt der Effekt ebenfalls auf. Beide zeigen jeweils zwei nahe bei einander liegende Banden für Deformations- und Valenzschwingung. Somit ist eine Unterscheidung zwischen den von einander isolierten, monomeren Anionen AlF_5^{2-} und AlF_4^- einerseits und den polymeren Anionen andererseits mit Hilfe der IR-Spektroskopie problemlos möglich.

In den Modifikationen des AlF_3 ist die Abweichung der AlF_6^- -Einheiten von der oktaedrischen Symmetrie nicht so groß, dass eine Aufspaltung der Banden beobachtet wird. Da die AlF_6^- -Einheiten über die Fluoratome verknüpft sind, sind die Kraftkonstanten der Al-F-Bindungen andere als im freien AlF_6^{3-} , und es tritt eine Kopplung zwischen den Schwingungen der Oktaeder auf. Deshalb sind die Maxima der Banden der Valenz- und der Deformationsschwingung gegenüber dem freien AlF_6^{3-} -Ion etwas verschoben.

4.2.2 Ergebnisse und Auswertung

Die FTIR-Spektren von ACF, ABF, einigen Referenzverbindungen ($\alpha\text{-AlF}_3$, $\beta\text{-AlF}_3$) und von ACF, das 18 h der Luft ausgesetzt wurde, sind in Abbildung 4.1 dargestellt.

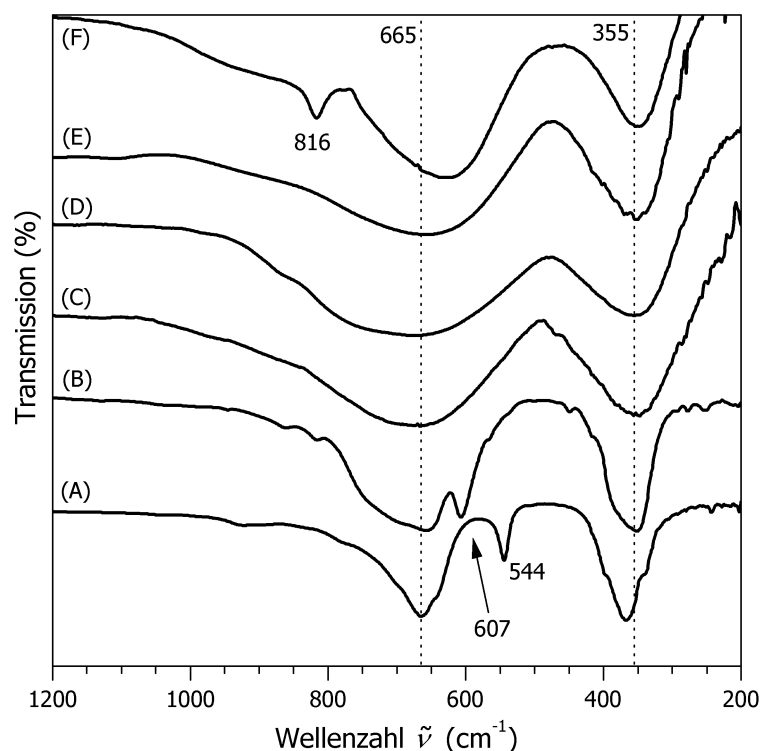


Abbildung 4.1: FTIR-Spektren von (A) α -AlF₃, (B) β -AlF₃, (C) ACF (AlCl_{0.13}F_{2.87}), (D) ABF (AlBr_{0.13}F_{2.87}), (E) am-AlF₃, (F) ACF nach 18 an der Luft (alle als CsI-Pressling). Verbindungen (A) bis (E) zeigen keine signifikanten Signale im Bereich von 1200 – 4000 cm⁻¹

Sowohl α -AlF₃ als auch β -AlF₃ zeigen zwei starke Banden in Regionen um etwa 665 und 355 cm⁻¹. Die Banden des β -AlF₃ sind dabei asymmetrisch. Bei diesen kristallinen Phasen tritt zusätzlich je eine schmale, schwache Bande bei 544 bzw. 607 cm⁻¹ auf.

Die Spektren der amorphen Phasen ACF, ABF und am-AlF₃ unterscheiden sich ein wenig von diesen Spektren. Sie zeigen nur zwei starke Signale bei etwa 665 und 355 cm⁻¹ ohne weitere Strukturierung. Die Banden sind hier breiter als bei den kristallinen Phasen. Die Spektren von partiell fluoridiertem Aluminiumhalogenid sind nicht dargestellt. Sie können als Überlagerung der Spektren von AlCl₃ bzw. AlBr₃ und ACF/ABF angesehen werden.

Im Spektrum des hydrolysierten ACF sind die beiden starken Hauptbanden ebenfalls gut zu erkennen. Die Bande in der Region zwischen 600 und 700 cm⁻¹ ist schmäler als beim ACF und das Maximum zu kleineren Wellenzahlen (von 665 nach 630 cm⁻¹) verschoben. Zusätzlich tritt eine kleine Bande mit einem Maximum bei 816 cm⁻¹ auf.

Die in den IR-Spektren von allen Phasen bei etwa 665 und 355 cm⁻¹ auftretenden starken Banden können den Valenz- und Deformationsschwingungen eckenverknüpfter AlF₆-Einheiten zugeordnet werden. Die mittleren Al-F-Bindungslängen in diesen Verbindungen sind sehr ähnlich. Aus diesem Grund sind die Kraftkonstanten und die reduzierten Massen ebenfalls ähnlich, was in ähnlichen Bandenlagen für die Schwingungen resultiert. Im β -AlF₃ gibt es mehrere kristallographisch verschiedene Aluminiumatome, das erklärt, warum die Bande asymmetrisch ist. In den amorphen Phasen sind die Bindungslängen statistisch verteilt, was sich in einer größeren Bandenbreite gegenüber den kristallinen Phasen äußert.

Die zusätzliche schwache Bande bei den kristallinen Phasen wird durch Al-F-Al-Biegeschwingungen verursacht. [67] Da diese Winkel im α - und β -AlF₃ unterschiedlich sind, liegen die Banden auch bei verschiedenen Wellenzahlen. Sie sind ein charakteristischer Fin-

gerprint.

Der Hauptunterschied zwischen den Spektren der kristallinen und amorphen Phasen besteht darin, dass die amorphen Phasen nicht die kleinen Banden der Al-F-Al-Biegeschwingungen aufweisen. Diese Schwingung scheint sehr empfindlich auf Winkelveränderungen im Festkörper zu reagieren. Die Winkel sind hier offenbar über einen so weiten Bereich verteilt, dass diese kleine Bande im Falle der amorphen Phasen extrem breit wird und vollständig von den intensiven Banden der Valenz- und Deformationsschwingungen überlagert wird.

Bei der Hydrolyse ändert sich offenbar die Bulkstruktur des ACF unter teilweiser Bildung sauerstoffhaltiger Spezies. Die Rotverschiebung der Valenzschwingung wird auch beim Wechsel der Koordination isolierter Spezies beobachtet (AlF_6^{3-} : 590 \rightarrow $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$: 540). Das AlF_6 -Netzwerk bleibt jedoch teilweise erhalten, die beobachtete Bande mit einem Maximum von 630 cm^{-1} ist eine Überlagerung der Signale fluor- und sauerstoffstoffkoordinierter Spezies. Die kleine Bande bei 816 cm^{-1} liegt im typischen Bereich von 600 bis 1100, in dem Me-O-H-Deformationsschwingungen beobachtet werden (Me = Metall). [68]

4.3 NMR-Spektroskopie

4.3.1 Einführung

Mit Hilfe der Festkörper-NMR-Spektroskopie lassen sich sowohl kristalline als auch amorphe Substanzen untersuchen. Dabei werden Erkenntnisse über die Abschirmung des gemessenen Atomkerns durch die umgebenden Elektronen gewonnen. Diese elektronische Abschirmung wird durch den Bindungszustand des gemessenen Atoms und damit durch die Art und Anzahl der umgebenden Atome beeinflusst. Es werden so Informationen über die nähere Umgebung des Atomkernes gewonnen. Voraussetzung für die Anwendung der Methode ist das Vorhandensein eines Kernspinmomentes und einer ausreichend hohen Empfindlichkeit auf das Anlegen eines Magnetfeldes. Die Kerne ^{19}F und ^{27}Al erfüllen diese Voraussetzungen und sind sehr gut für NMR-spektroskopische Untersuchungen geeignet.

Verursacht durch die dipolare Wechselwirkung zwischen den Atomkernen und durch Anisotropie haben Festkörper-NMR-Spektren von statischen Proben i.A. sehr breite Linien. Wird die Probe jedoch unter einem bestimmten Winkel ϑ relativ zum Magnetfeld rotiert, dann ist die verbreiternde anisotrope Wechselwirkung proportional zu dem Faktor $3\cos^2\vartheta - 1$. Dieser nimmt für den *magischen Winkel* $\vartheta = 54.73^\circ$ den Wert Null an, in diesem Fall kann man hochaufgelöste Spektren aufnehmen. Dieses Verfahren wird als *magic angle spinning* (MAS) bezeichnet.

Die Linienbreite wird dabei um so kleiner, je höher die Rotationsfrequenz ist. Viele der in dieser Arbeit gezeigten Spektren sind bei Rotationsfrequenzen von 30 bis 35 kHz aufgenommen worden. Derartig hohe Frequenzen können erst seit kurzem erreicht werden. Sie ermöglichen die Aufnahme von Spektren mit geringen Linienbreiten und einer hohen Auflösung. Im Falle von Spin- $1/2$ -Kernen wie ^{19}F kann die isotrope chemische Verschiebung δ_{iso} relativ einfach und direkt dem Spektrum entnommen werden.

Im Falle von Quadrupolkernen mit einem Kernspinmoment von $I > 1/2$ wie ^{27}Al ($I = 5/2$) wird das Spektrum zusätzlich durch die Kopplung des Quadrupolmomentes Q mit dem elektrischen Feldgradienten $\mathcal{V} = \text{grad } \vec{E} = D^2V$ beeinflusst. Das äußert sich in einer zusätzlichen Verbreiterung der Linien, die nicht durch die Rotation um den magischen Winkel beseitigt werden kann. Die Verbreiterung ist im Allgemeinen asymmetrisch, d.h. das Maximum der

beobachteten Linie ist nicht zwangsläufig mit der isotropen chemischen Verschiebung δ_{iso} identisch. Zur Beschreibung des Spektrums sind zusätzlich die zwei Quadrupolparameter ν_Q (Quadrupolfrequenz, Einheit Hz) und η_Q (Asymmetrieparameter, einheitenlos) nötig. Aus der Analyse der Rotationsseitenbanden der Zentrallinie lassen sich diese Parameter ermitteln. Dieses Verfahren wird als *satellite transition* (SATRAS) bezeichnet. Verursacht durch die Verbreiterung der Linien durch Quadrupoleffekte sind solche Spektren zwar schwerer auszuwerten, die Quadrupolparameter liefern jedoch zusätzliche Informationen über die lokale Symmetrie des Kerns (s.u.).

In dieser Arbeit werden folgende Definitionen verwendet: [69]

$$|V_{yy}| \leq |V_{xx}| \leq |V_{zz}| \quad \text{mit } V_{zz} = \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \text{ etc.} \quad (4.1)$$

$$\nu_Q = 3 \frac{eQV_{zz}}{2I(2I-1)\hbar} \quad (4.2)$$

$$\eta_Q = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad 0 \leq \eta_Q \leq 1 \quad (4.3)$$

V – el. Feld, e – Elementarladung, Q – Quadrupolmoment, I – Kernspin

Neben der Quadrupolfrequenz ν_Q wird auch oft die Quadrupolkopplungskonstante c_Q (NQCC) angegeben. Beide lassen sich durch die Gleichung

$$c_Q = \frac{2}{3}I(2I-1)\nu_Q \quad (4.4)$$

ineinander umrechnen. Für den Aluminiumkern mit einem Spin von $5/2$ ist $c_Q = \frac{20}{3}\nu_Q$.

Die Parameter ν_Q und η_Q hängen direkt mit der Symmetrie der elektrischen Potentials V der näheren Umgebung des gemessenen Quadrupolkernes zusammen. Für ein Feld mit kubischer Symmetrie sind ν_Q und η_Q beide Null. Das Spektrum wird in diesem Fall nicht durch zusätzliche Quadrupolwechselwirkungen verbreitert. Für ein verzerrtes kubisches Feld ist $\nu_Q > 0$. Je größer die Abweichung von der kubischen Symmetrie ist, desto größer ν_Q . Dieser Wert ist also ein direkter Parameter für die Größe der lokalen Störung der Symmetrie um einen Atomkern herum. η_Q kann Werte zwischen 0 und 1 annehmen und zeigt die Abweichung von der Axialsymmetrie an.

4.3.2 Fluor-NMR

4.3.2.1 Messergebnisse

Die ^{19}F -MAS-NMR-Spektren von ACF, ABF und den partiell fluorierten Aluminiumhalogeniden sind in Abbildung 4.2 gezeigt. Zum Vergleich sind die Spektren der amorphen Phasen HS- AlF_3 und am- AlF_3 sowie der kristallinen Phasen α - AlF_3 und β - AlF_3 mit angegeben.

Die Spektren von ACF (4.2A) und ABF (4.2D) zeigen drei Gruppen von Signalen: (i) Ein starkes Hauptsignal im Bereich von -160 bis -170 ppm. (ii) Eine Schulter im Bereich von -190 bis -210 ppm. (iii) Einzelne sehr kleine und schmale Signale (-120 ppm bei ACF, -82 und -123 ppm bei ABF).

Die Spektren von partiell fluoriertem AlCl_3 (4.2B) und partiell fluoriertem AlBr_3 (4.2E) sind den Spektren von ACF und ABF zwar sehr ähnlich, es lassen sich aber geringe Unterschiede feststellen. Das Maximum des Hauptsignals tritt hier bei etwas höheren chemischen

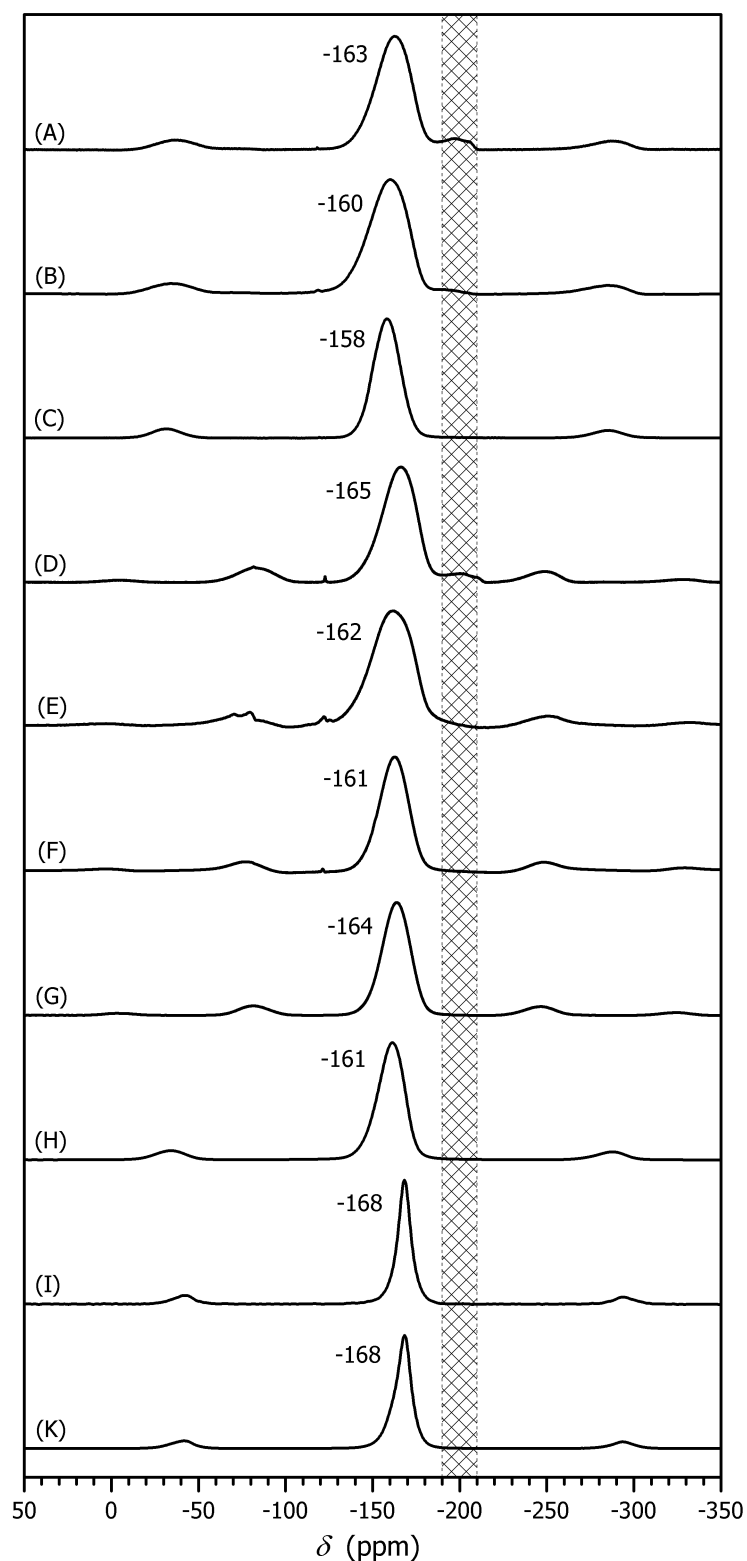


Abbildung 4.2: ^{19}F -MAS-NMR-Spektren für verschiedene untersuchte Phasen. Der schraffierte Bereich ist typisch für terminales Fluor an Aluminium. (A) ACF ($\text{AlCl}_{0.13}\text{F}_{2.87}$), (B) $\text{AlCl}_{2.39}\text{F}_{0.61}$, (C) ACF nach 18 h an der Luft, (D) ABF ($\text{AlBr}_{0.13}\text{F}_{2.87}$), (E) AlBr_2F , (F) ABF nach 18 h an der Luft, (G) HS-AlF_3 , (H) am-AlF_3 , (I) $\alpha\text{-AlF}_3$, (K) $\beta\text{-AlF}_3$. Resonanzfrequenz 376 MHz, Rotationsfrequenz 30 kHz (für (D), (E), (F) und (G)); Resonanzfrequenz 282 MHz, Rotationsfrequenz 35 kHz (alle anderen Proben).

Verschiebungen auf. Die Schulter bei -200 ppm ist in Ansätzen bereits zu erkennen, sie ist aber kleiner im Falle der höher fluorierten Phasen.

Werden ACF oder ABF der Luft ausgesetzt, verändert sich das Spektrum (4.2C und 4.2F). Die Linie des Hauptsignals wird deutlich schmaler und verschiebt sich zu höheren δ -Werten. Das kleine Signal um -200 ppm verschwindet vollständig.

Die Spektren von α - und β -AlF₃ (4.2H und 4.2I) zeigen lediglich ein Signal bei -168 ppm, das deutlich schmaler als das Hauptsignal im ACF und ABF ist. α - und β -AlF₃ · 3 H₂O (nicht gezeigt) zeigen ein ähnlich schmales Signal bei -143 bzw. -147 ppm.

Die amorphen Aluminiumfluoridphasen HS-AlF₃ (4.2G) und am-AlF₃ (4.2H) zeigen ebenfalls nur ein Signal. Das Signal sind breiter als die Signale des α - und β -AlF₃ und zu etwas höheren ppm-Werten verschoben. Sie sind aber deutlich schmaler als die entsprechenden Signale des ACF und ABF.

4.3.2.2 Simulation der Spektren

Zur Ermittlung der Intensitäten der einzelnen Signalgruppen wurden die Spektren von ACF und ABF mit dem Programm DMFIT simuliert. [70] Dabei wurden anisotrope chemische Verschiebungen und Gauss-Linienformen angenommen. Abbildung 4.3 zeigt die beste Rekonstruktion der Spektren. Die entsprechenden Parameter sind in Tabelle 4.1 gegeben. Für die Anpassung der Komponenten (i) und (ii) wurden jeweils zwei Linien benötigt, die Anpassung mit lediglich einer Linie ist zu schlecht.

4.3.2.3 Auswertung

Die Signale vom Typ (iii) werden durch nichtflüchtige organische Spezies hervorgerufen, die nach der Synthese im ACF bzw. ABF verbleiben. Im ABF sind die Signale auch dann noch zu beobachten, nachdem die Probe der Luft ausgesetzt wurde. Die verursachenden Spezies sind wahrscheinlich in geeigneten Hohlräumen eingeschlossen („getrappt“) und können auch im Hochvakuum nicht entfernt werden.

Die anderen Signale vom Typ (i) und (ii) sind die eigentlich interessanten. Sie werden von Fluoratomen hervorgerufen, die an Aluminium gebunden sind. Sie können gemäß dem Superpositionsmodell der chemischen Verschiebung zugeordnet werden. [71, 72] Das Modell gilt nur für reine Metallfluoridphasen. Danach ist die chemische Verschiebung eines Fluoridions die Summe eines diamagnetischen Beitrags δ_{dia} und eines paramagnetischen Beitrags δ_{para} . Der paramagnetische Beitrag setzt sich additiv aus den Anteilen σ_i der Kationen in der ersten Koordinationssphäre zusammen.

$$\delta_{\text{iso}} = \delta_{\text{dia}} + \delta_{\text{para}} = \delta_{\text{dia}} + \sum_i \sigma_i \quad \text{mit} \quad \sigma_i = \sigma_{i0} e^{-\alpha_i(d_i - d_{i0})} \quad (4.5)$$

δ_{dia} ist konstant -290.0 ppm. Der paramagnetische Beitrag σ_i des i ten Kations hängt exponentiell von Abstand d_i ab. Die Größen σ_{i0} , α_i und d_{i0} sind für jedes Kation spezifische Parameter, die sowohl theoretisch ermittelt werden können als auch durch Anpassung an die chemischen Verschiebungen einer Vielzahl gemessener Systeme bestimmt wurden. Für Al ist $\sigma_{\text{Al},0} = -63.1$ ppm, $\alpha_{\text{Al}} = 1.737 \text{ \AA}^{-1}$ und $d_{\text{Al},0} = 1.773 \text{ \AA}$. Die Genauigkeit der Vorhersagen beträgt dabei etwa 10 bis 20 ppm.

In den verschiedenen Phasen des Aluminiumfluorids beträgt der typische Al-F-Abstand etwa 1.79 bis 1.81 \AA (Tabelle 2.1 und Referenzen darin). Die Koordinationszahl von F bezüglich Al ist 2. Werden diese Werte in Gleichung (4.5) eingesetzt, so wird für δ_{iso} ein

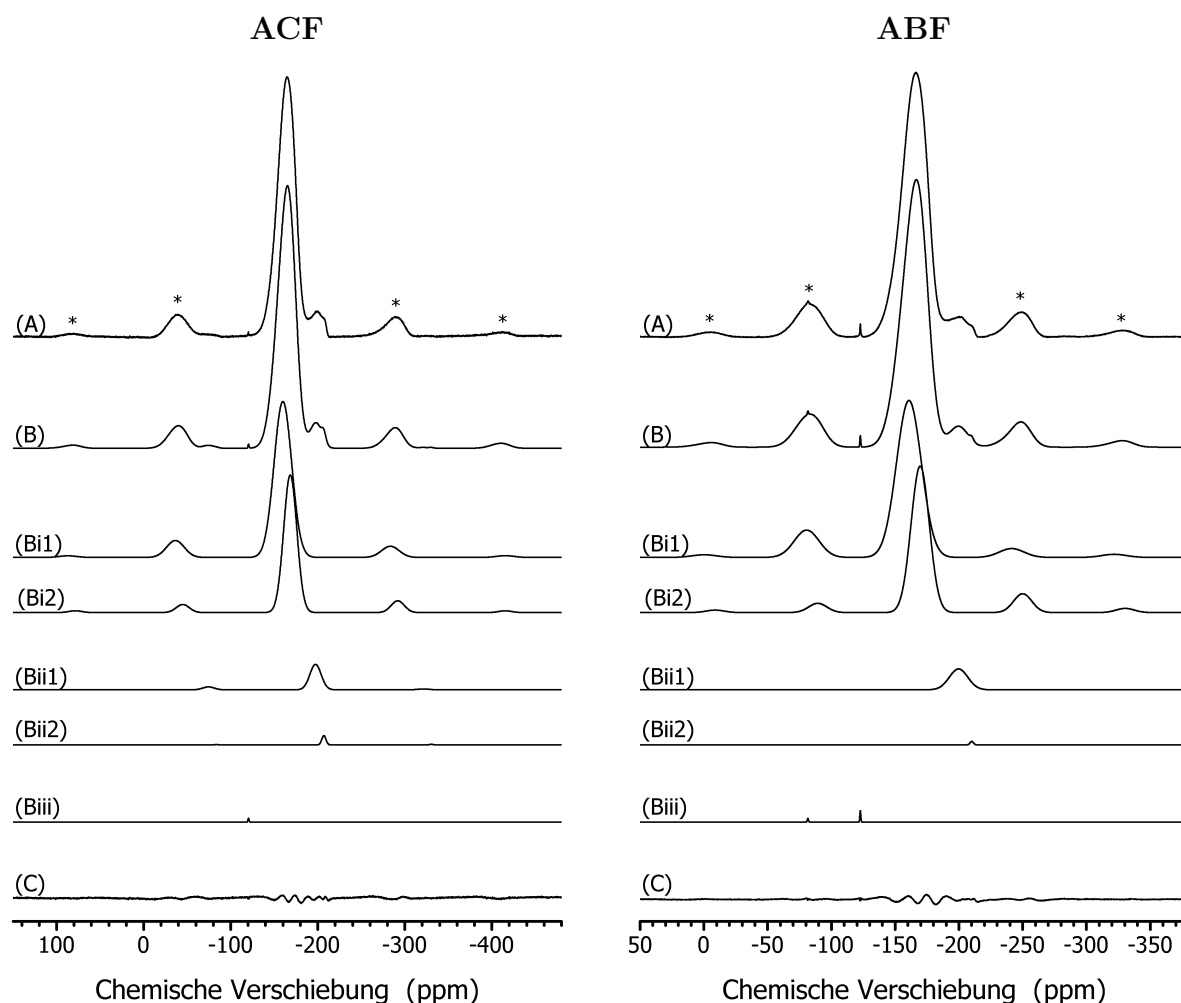


Abbildung 4.3: Simulation der ^{19}F -MAS-NMR-Spektren von ACF (Resonanzfrequenz 282 MHz, Rotationsfrequenz 35 kHz) und ABF (Resonanzfrequenz 376 MHz, Rotationsfrequenz 30 kHz). (A) gemessenes Spektrum, (B) simuliertes Spektrum, (C) Differenz zwischen gemessenem und simuliertem Spektrum. (B) ist jeweils die Summe der Komponenten (Bi), (Bii) und (Biii). (*) Rotationsseitenbanden

Tabelle 4.1: Parameter der Simulation der ^{19}F -NMR-Spektren von ACF und ABF. Alle Linien haben Gauss-Form. (i) verbrückendes Fluor, (ii) terminales Fluor, (iii) organisches Fluor.

| | | ACF | | | | ABF | | | |
|-----|---|----------------|-------------------|-----------------|-------------------------|----------------|-------------------|-----------------|-------------------------|
| Typ | | Amp. (a.u.) | Position (ppm) | Breite (kHz) | I_{rel} (%) | Amp. (a.u.) | Position (ppm) | Breite (kHz) | I_{rel} (%) |
| i | 1 | 70.70 | -159.91 | 6.79 | 56.21 | 71.18 | -160.97 | 8.71 | 54.43 |
| | 2 | 62.36 | -168.38 | 5.09 | 37.14 | 66.41 | -169.61 | 6.41 | 38.38 |
| ii | 1 | 11.52 | -197.93 | 4.34 | 5.86 | 9.45 | -199.70* | 6.48 | 5.52 |
| | 2 | 4.23 | -206.99 | 1.59 | 0.79 | 1.60 | -210.03 | 1.18 | 0.17 |
| iii | 1 | 1.80 | -120.43 | 0.42 | — | 1.69 | -81.57 | 0.41 | — |
| | 2 | | | | | 5.22 | -122.67 | 0.35 | — |

*: Dieser Parameter wurde fest gehalten.

Optimierte Rotationsfrequenzen: ACF 34870 Hz, ABF 30258 Hz.

Wert von -167 bis -172 ppm vorausgesagt. In diesem Bereich werden die Signale von α - AlF_3 , β - AlF_3 , HS-AlF_3 und am-AlF_3 beobachtet (Abbildung 4.2), sowie die Signale vom Typ (i) im ACF und ABF. Diese werden durch *verbrückendes Fluor* (μ -F) verursacht, das zwei Aluminiumatome verknüpft. Die Rekonstruktion der Zentrallinie von ACF und ABF erfordert jedoch zwei Linien (Abbildung 4.3 und Tabelle 4.1). Diese Phasen können also nicht nur mit einem einzelnen Typ verbrückender Fluoratome beschrieben werden, was ein weiteres Zeichen für ihren amorphen Charakter ist.

Die Signale vom Typ (ii) treten bei chemischen Verschiebungen von etwa -200 ppm auf. Diese Werte lassen sich anhand des Superpositionsmodells erklärt. Gemäß Gleichung (4.5) können die Erhöhung des Aluminium-Fluor-Abstandes d_i oder die Verringerung der Koordinationszahl der Fluors derart niedrige ppm-Werte verursachen. Im Allgemeinen sind die Bindungslängen zwischen Aluminium und verbrückendem Fluor relativ wenig veränderbar, so dass als einzig sinnvolle Erklärung die Verringerung der Koordinationsszahl der Fluors von 2 auf 1 bleibt. Ein solches *terminales Fluor* (t -F) am Aluminium sollte wiederum einen geringeren Abstand zum Aluminium aufweisen als ein verbrückendes Fluor. Für ein Fluoridion mit einem Al-F-Abstand von 1.7 \AA sagt Gleichung (4.5) eine chemische Verschiebung von -218 ppm voraus. Dieser Wert ist zwar etwas geringer als die beobachteten chemischen Verschiebungen von -195 bis -210 ppm für die Signale vom Typ (ii) (Tabelle 4.1), aber er liegt durchaus im Fehlerbereich. Nimmt man für das terminale Fluor zusätzlich ein Wechselwirkung mit einem weiter entfernten Aluminiumatom an, also z.B. eine 1+1-Koordination mit Al-Abständen von 1.7 und 3.0 \AA , dann ergibt sich eine chemische Verschiebung von -211 ppm. Genauere Aussagen sind von dem Modell ohnehin nicht zu erwarten, da ACF und ABF keine reinen Fluoridphasen sind und Wechselwirkung mit dem schwereren Halogen nicht berücksichtigt wird.

Die Signale von terminalem Fluor in ACF und ABF sind bisher einzigartig für fluoridische Bulkphasen. Ähnliche Signale wurden ansonsten nur bei der Fluorierung von oberflächenreichem γ - Al_2O_3 mit CHClF_2 beobachtet. [73]

Mit Hilfe der Simulation des Spektrums und der Zerlegung in die einzelnen Linien lässt sich ermitteln, dass der Anteil an terminalem Fluor im ACF etwa 6.6% beträgt und im ABF etwa 5.7% (Abbildung 4.3 und Tabelle 4.1). Damit können die Formeln von ACF und ABF wie folgt formuliert werden: $\text{ACF AlCl}_{0.13}(t\text{-F})_{0.18}(\mu\text{-F})_{2.69}$ und $\text{ABF AlBr}_{0.13}(t\text{-F})_{0.16}(\mu\text{-F})_{2.71}$.

Werden ACF und ABF der Luft ausgesetzt, so verschwinden die Signale des terminalen Fluors. In den hydrolysierten Phasen wird lediglich eine Linie beobachtet. Offenbar enthält die Phase nach dem Kontakt mit Luftfeuchtigkeit keinerlei terminales Fluor mehr. Aluminium-Fluor-Bindungen sind bei Raumtemperatur relativ hydrolysebeständig, so dass das Verschwinden des terminalen Fluors zunächst verwunderlich erscheinen mag. Wie später anhand des Strukturmodells von ACF und ABF gezeigt wird, kann dieser Fakt mit der Hydrolyse der Aluminium-Chlor-Bindungen (bzw. Aluminium-Brom-Bindungen) erklärt werden, die sehr empfindlich gegen protische Substanzen sind. Das Vorhandensein des Chlors ist für die Struktur des ACF von so großer Wichtigkeit, dass nach dessen Hydrolyse ein Umbau der Struktur erfolgt, der zu den beobachteten Veränderungen im ^{19}F -NMR-Spektrum führt. Entsprechendes gilt für Brom und ABF.

Die zentrale Linie des Signals der hydrolysierten Phasen ist gegenüber den nicht hydrolysierten Phasen zu etwas größeren ppm-Werten verschoben, und sie hat eine geringere Linienbreite. Ähnliche Veränderungen der chemischen Verschiebung, wenn auch viel ausgeprägter (ca. 30 ppm), werden beim Vergleich der Spektren der kristallinen Aluminiumfluoride und den Trihydraten sichtbar. [41]

Die chemischen Verschiebungen der Aluminiumfluoridhydrate können aufgrund der Beteiligung des Fluors an Wasserstoffbrückenbindungen nicht mit dem Superpositionsmodell erklärt werden.

4.3.3 Aluminium-NMR

4.3.3.1 Messergebnisse

Die ^{27}Al -MAS-SATRAS-NMR-Spektren von ACF, ABF und $\alpha\text{-AlF}_3$ mit einer Rotationsfrequenz von 15 kHz sind in Abbildung 4.4 gegeben. Die amorphen Phasen ACF und ABF zeigen eine asymmetrische Zentrallinie mit einem Maximum bei -17 ppm und einer Breite von etwa 2.2 kHz. Daneben ist eine Vielzahl an Rotationsseitenbanden in Abständen von jeweils 15 kHz sichtbar, die sich über einen breiten Bereich von 400 kHz zu beiden Seiten der Zentrallinie ausbreiten.

Die Zentrallinie des Spektrums des am- AlF_3 sieht denjenigen von ACF und ABF qualitativ sehr ähnlich. Die Rotationsseitenbande sind auch hier über 400 kHz verteilt, ihre Intensität ist aber geringer.

$\alpha\text{-AlF}_3$ und $\beta\text{-AlF}_3$ zeigen eine symmetrische, etwas schmalere Zentrallinie (1.1 kHz) mit einem Maximum bei -16.5 bzw. -18 ppm. Die Rotationsseitenbanden sind hier über einen viel schmaleren Bereich von nur 100 kHz im $\alpha\text{-AlF}_3$ und 200 kHz im $\beta\text{-AlF}_3$ beiderseits der Zentrallinie sichtbar.

Die Spektren des partiell fluorierten AlCl_3 ($\text{AlCl}_x\text{F}_{3-x}$ mit $x > 0.3$) können als eine Überlagerung der Spektren von AlCl_3 und ACF aufgefasst werden.

4.3.3.2 Spektrensimulation

Aus der Simulation der Rotationsseitenbanden des Spektrums eines Quadrupolkerns können die Parameter ν_Q und η_Q ermittelt werden. Das Spektrum von $\alpha\text{-AlF}_3$ entspricht dem typischen Spektrum eines Quadrupolkerns mit den Parametern $\delta_{\text{iso}} = -19$ ppm, $\nu_Q = 32$ kHz und $\eta_Q = 0$.

Die Seitenbanden des ACF sind zwar über einen breiten Bereich sichtbar, deren Einhüllende zeigt aber keine ausgeprägten Maxima und Minima. Zusätzlich ist die Zentrallinie sehr asymmetrisch. Beides ist typisch für amorphe Festkörper. Die ^{27}Al -NMR-Spektren können nicht mit einem einzigen Satz von Quadrupolparametern ν_Q und η_Q beschrieben werden, sondern nur mit einer statistischen Verteilung der Parameter.

Als sehr günstig für die Beschreibung der statistischen Verteilung der Komponenten des elektrischen Feldgradienten (V_{zz} und η) hat sich das Modell von Czjzek erwiesen. [74, 75] Zur theoretischen Herleitung der Verteilungsfunktion werden die Teilchen des amorphen Festkörpers als harte, zufällig gepackte Kugeln angesehen, die in ihrer Mitte eine Punktladung tragen. Trotz der Einfachheit des Modells lassen sich damit erfolgreich Spektren amorpher Festkörper auswerten, deren Beschreibung mit diskreten Werten für den Feldgradienten, und damit auch für die Quadrupolparameter, unmöglich ist. Das Modell kann für alle angularen Methoden angewendet werden, die empfindlich auf den elektrischen Feldgradienten reagieren (NMR-Spektroskopie von Quadrupolkernen, Mössbauer-Spektroskopie).

Zur Simulation der Einhüllenden der Seitenbanden des Spektrums des ACF wird eine zweidimensionale Czjzek-Verteilung P der Quadrupolgrößen ν_Q und η_Q angenommen.

$$P_{d,\sigma}(\nu_Q, \eta_Q) = \frac{\nu_Q^{d-1}}{\sqrt{2\pi}\sigma^d} \left(1 - \frac{1}{9}\eta_Q^2\right) \exp\left\{-\frac{\nu_Q^2}{2\sigma^2} \left(1 + \frac{1}{3}\eta_Q^2\right)\right\} \quad (4.6)$$

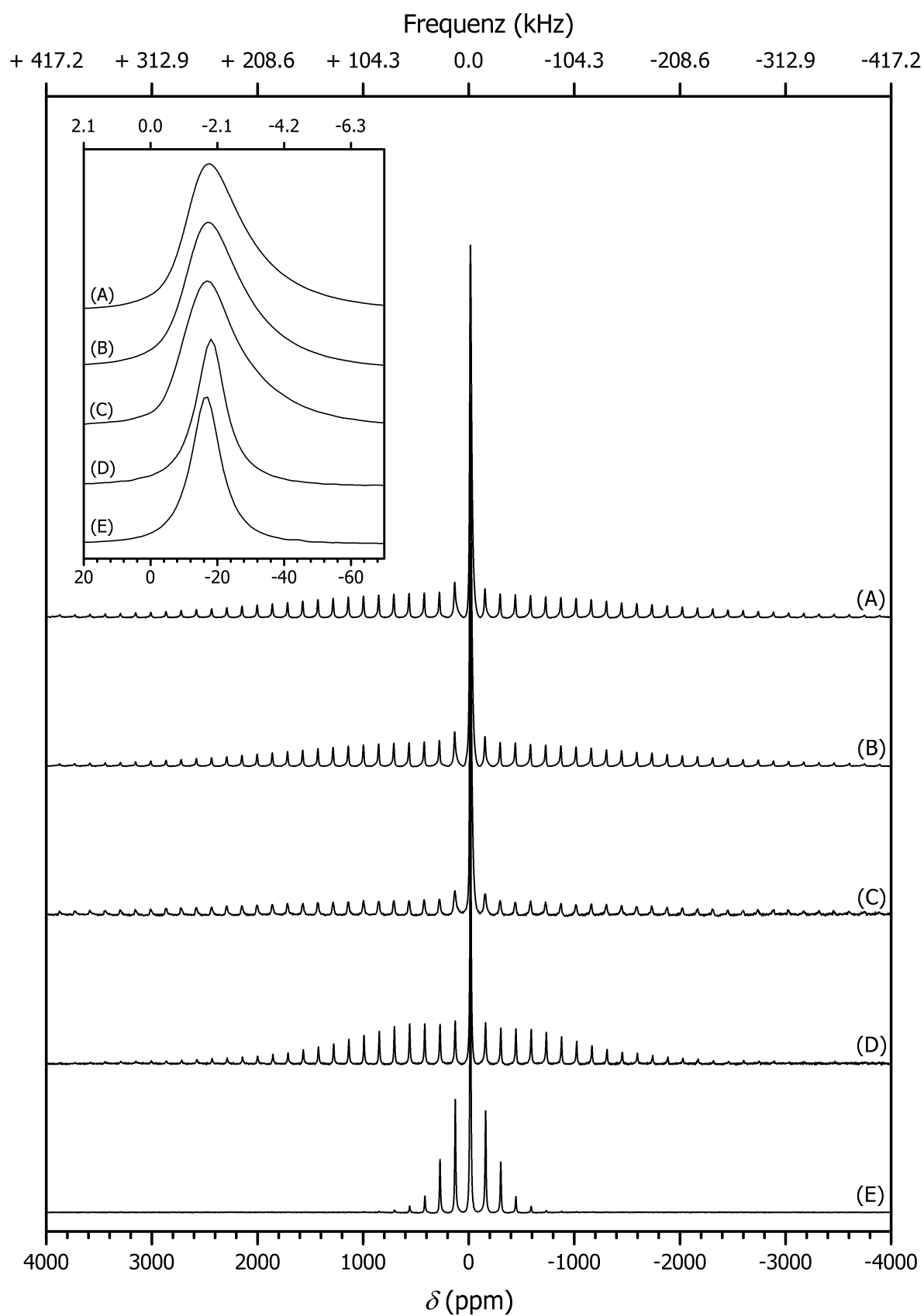


Abbildung 4.4: ^{27}Al -MAS-SATRAS-NMR-Spektren (Resonanzfrequenz 104.3 MHz, Rotationsfrequenz 15 kHz) für (A) ACF ($\text{AlCl}_{0.13}\text{F}_{2.87}$), (B) ABF ($\text{AlBr}_{0.13}\text{F}_{2.87}$), (C) am- AlF_3 , (D) β - AlF_3 und (E) α - AlF_3 . Der Einschub zeigt die zentrale Linie.

d und σ sind dabei anzupassende Parameter. d wird durch die Art des Modells bestimmt, hier ist $d = 3$. Der Parameter σ mit der Dimension einer Frequenz bestimmt die Breite der Verteilung. Je größer σ ist, desto irregulärer bzw. ungeordneter ist der Festkörper.

Die Einhüllende der Seitenbanden des ACF ist kann mit einer Czjzek-Verteilung mit $\sigma = (440 \pm 40)$ kHz sehr gut reproduziert werden (Abbildung 4.5). Die chemische Verschiebung ist $\delta_{\text{iso}} = -13$ ppm. Für die Rekonstruktion der Zentrallinie ist diese eine Komponente jedoch nicht ausreichend, hier muss ein zweiter Beitrag mit diskreten Quadropolparametern angenommen werden: $\delta_{\text{iso}} = -19$ ppm, $\nu_Q = (11 \pm 2)$ kHz und $\eta_Q = 0.5 \pm 0.5$. Die Intensität dieser Komponente entspricht etwa 10% der Aluminiumkerne. Die Summe beider Komponenten beschreibt das gesamte Spektrum des ACF deutlich besser als jede einzelne Komponente (Abbildung 4.5).

Das Spektrum des ABF entspricht dem des ACF. Hinsichtlich der Struktur der Zentrallinie und der Einhüllenden der Rotationsseitenbanden sind keine Unterschiede feststellbar. Aus diesem Grund wurde auf die aufwändige Simulation verzichtet, und es werden für ABF dieselben spektralen Parameter angenommen wie für ACF.

Das Spektrum des am-AlF₃ kann mit einer einzigen Czjzek-Verteilung mit den Parame-

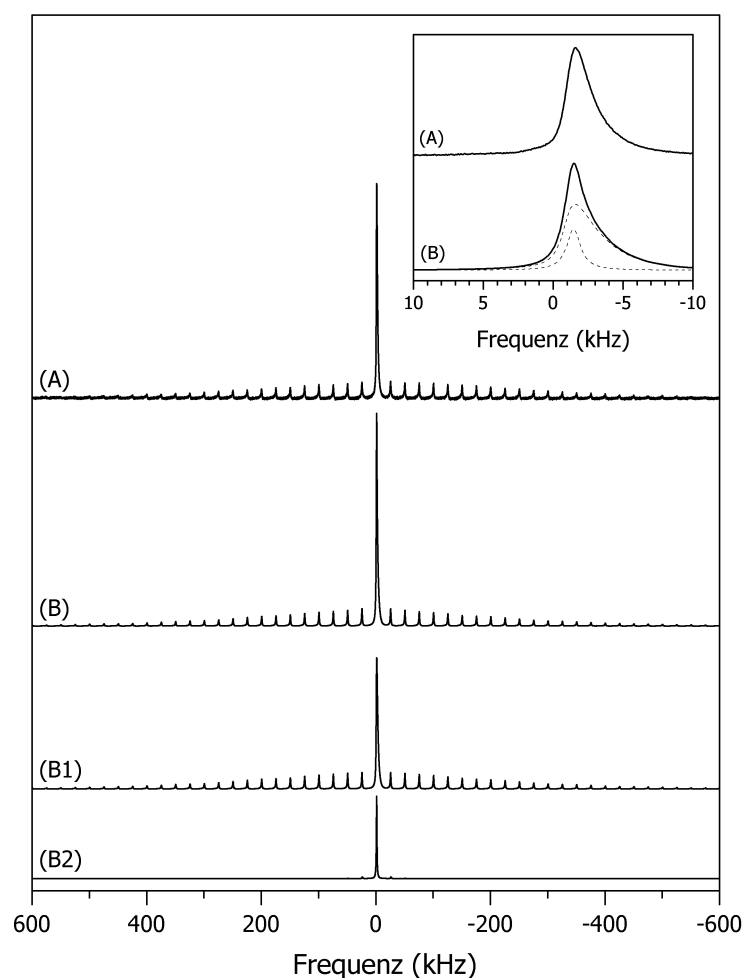


Abbildung 4.5: Simulation des ^{27}Al -MAS-SATRAS-NMR-Spektrums von ACF (Resonanzfrequenz 78.4 MHz, Rotationsfrequenz 25 kHz). (A) gemessenes Spektrum, (B) simuliertes Spektrum. (B) ist die Summe von (B1) Czjzek-Verteilung mit $\delta_{\text{iso}} = -19$ ppm, $d = 3$, $\sigma = 440$ kHz und (B2) $\delta_{\text{iso}} = -19$ ppm, $\nu_Q = 11$ kHz, $\eta_Q = 0.5$. Der Einschub zeigt die Details der Zentrallinien.

tern $d = 3$ und $\sigma = (360 \pm 40)$ kHz simuliert werden.

Die Spektren von partiell fluorierten AlCl_3 -Phasen werden durch lineare Superposition der Spektren von AlCl_3 ($\delta_{\text{iso}} = -2.5$ ppm, $\nu_Q = 65$ kHz, $\eta_Q = 0.27$) und ACF (s.o.) beschrieben. Auf diese Weise lässt sich der Anteil einer separaten AlCl_3 -Phase ermitteln. Alle hier untersuchten Phasen $\text{AlCl}_x\text{F}_{3-x}$ mit $x \geq 0.8$ enthalten nicht umgesetztes AlCl_3 . Die der Spektrensimulation entnommenen Anteile an AlCl_3 in den jeweiligen Phasen zeigt Abbildung 4.6.

4.3.3.3 Auswertung

Der chemischen Verschiebungen der Signale des ACF und ABF ($\delta_{\text{iso}} = -19$ ppm, Signalmaximum bei -13 ppm) werden von Aluminium mit der Koordinationszahl 6 hervorgerufen. Es sind keine Signale von Aluminiumspezies mit geringeren Koordinationszahlen zu beobachten, die bei deutlich größeren ppm-Werten zu erwarten sind. [30] Durch Simulation können zwei Arten von Aluminiumatomen nachgewiesen werden: 90% der Al-Atome sind in einer amorphen Phase mit statistisch verteilten Quadrupolparametern ν_Q und η_Q enthalten und 10% in einer geordneten Phase.

Der Quadrupolparameter ν_Q zeigt die Abweichung der Koordination des Aluminiums von der idealen oktaedrischen Symmetrie O_h an. Je größer ν_Q ist, desto größer ist auch die lokale Störung der Oktaeder. Im $\alpha\text{-AlF}_3$ sind Oktaeder trigonal verzerrt, in Übereinstimmung damit ist $\nu_Q > 0$. Die Verzerrung ist gering, was sich in einem relativ kleinen Wert von 32 kHz für die Quadrupolfrequenz äußert. So ist beispielweise im $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Korund) die Verzerrung deutlich größer in Übereinstimmung mit einer viel größeren Quadrupolfrequenz von 357 kHz. [76] Der Parameter η_Q ist in beiden Fällen Null, da ein trigonal verzerrtes Oktaeder immer noch axialsymmetrisch ist.

Zum besseren Verständnis sei noch einmal darauf hingewiesen, dass ein großer Wert für ν_Q nur Aussagen über die *lokale* Störung des Festkörpers geben kann. Die *globale* Störung, und damit im Prinzip der „Grad der Amorphizität“ wird nicht direkt durch den Parameter ν_Q bestimmt, sondern durch die Breite σ der statistischen Czjzek-Verteilung von ν_Q .

Im amorphen Anteil von ACF und ABF sind die Quadrupolparameter zweidimensional statistisch verteilt. Da der Parameter ν_Q deutlich wichtiger als der Parameter η_Q ist, wird

| Verbindung | % AlCl_3 |
|-------------------------------------|-------------------|
| AlCl_3 | 100 |
| $\text{AlCl}_{2.39}\text{F}_{0.61}$ | 85 |
| $\text{AlCl}_{1.75}\text{F}_{1.25}$ | 66 |
| $\text{AlCl}_{1.25}\text{F}_{1.75}$ | 24 |
| $\text{AlCl}_{0.80}\text{F}_{2.20}$ | 21 |
| $\text{AlCl}_{0.13}\text{F}_{2.87}$ | 0 |

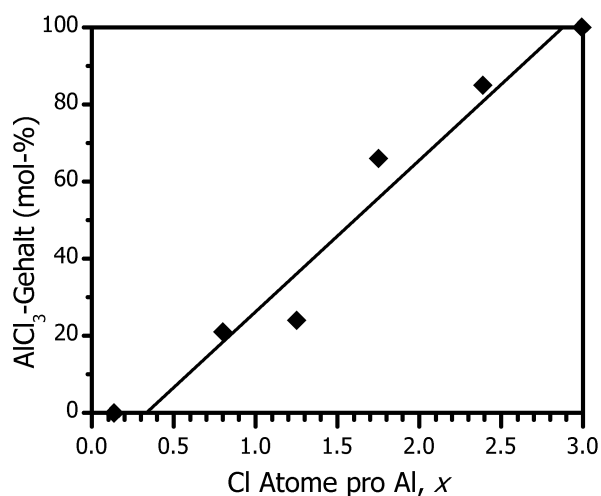


Abbildung 4.6: AlCl_3 -Gehalt verschiedener fluorierter Phasen ermittelt aus dem ^{27}Al -NMR-Spektrum. Die Gerade entspricht einer linearen Regression der fünf Punkte mit $x > 0.3$.

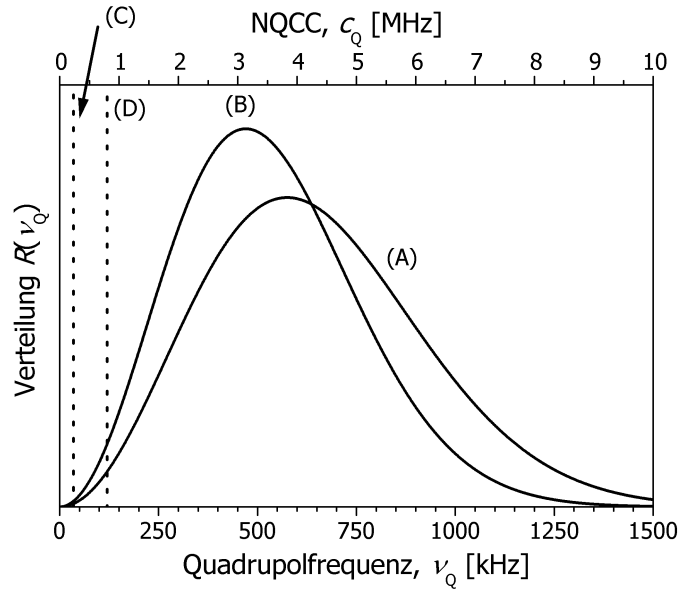


Abbildung 4.7: Eindimensionale Czjzek-Verteilung $R(\nu_Q) = \int_0^1 P(\nu_Q, \eta_Q) d\eta_Q$ für (A) ACF/ABF ($\sigma = 440$ kHz) und (B) am-AlF₃ ($\sigma = 360$ kHz). Zum Vergleich sind die entsprechenden diskreten Werte für (C) α -AlF₃ ($\nu_Q = 32$ kHz) und (D) β -AlF₃ ($\nu_Q = 120$ kHz) mit aufgeführt.

zur besseren Vergleichbarkeit mit anderen Proben die eindimensionale Verteilungsfunktion R betrachtet.

$$R_{d,\sigma}(\nu_Q) = \int_0^1 P_{d,\sigma}(\nu_Q, \eta_Q) d\eta_Q \quad (4.7)$$

Diese Funktion ist für ACF (bzw. ABF) und am-AlF₃ in Abbildung 4.7 dargestellt. Das Maximum von R liegt für ACF und ABF bei $\nu_Q \approx 570$ kHz, das entspricht einer Quadrupolkopplungskonstante von ca. 3.8 MHz. Aufgrund der breiten Verteilung der Quadrupolparameter sind diese Phasen die am meisten gestörten Aluminiumfluoridphasen, die bekannt sind.

Für die partiell fluorierten AlCl₃-Phasen (AlCl_xF_{3-x} mit $x > 0.3$) wurde die Koexistenz von zwei Phasen nachgewiesen: zum einen kristallines AlCl₃ und zum anderen eine gestörte ACF-Phase. Im ACF selbst (AlCl_{0.13}F_{2.87}) konnte mit dieser Methode kein kristallines AlCl₃ als separate Phase mehr nachgewiesen werden. In Abbildung 4.6 ist der AlCl₃-Gehalt von AlCl_xF_{3-x} gegen x aufgetragen. Legt man eine Regressionsgerade durch alle Punkte, die noch kristallines AlCl₃ enthalten (alle AlCl_xF_{3-x} mit $x \geq 0.8$), dann schneidet diese die Abszisse bei $x_0 = 0.3$. Das ist der Punkt, an dem ein fluoriertes AlCl₃ zur reinen ACF-Phase wird. Ist in einer fluorierten Phase AlCl_xF_{3-x} $x > x_0$, dann enthält die Phase noch AlCl₃ als separaten Anteil. Erst wenn x kleiner als 0.3 ist, liegt wirklich reine ACF vor. Dieser Wert stimmt gut mit den empirischen Werten von duPont überein.

4.4 Röntgenabsorption

4.4.1 Einführung

Die Röntgenabsorptionsspektroskopie ist eine Methode, die es erlaubt, sowohl kristalline als auch amorphe Substanzen zu untersuchen. Mit ihr erhält man Informationen über die elek-

tronische Struktur des gemessenen Atoms und über die Geometrie seiner näherer Umgebung (Nahordnung).

Es wird eine elektromagnetische Welle einer Frequenz, die im Bereich der Bindungsenergie eines inneren Elektrons liegt, eingestrahlt und die Absorption gemessen. Die benötigte Strahlung liegt dabei im Röntgenbereich des elektromagnetischen Spektrums (typischerweise 200 eV bis 100 keV). Solange die Energie des Röntgenstrahls kleiner als die Bindungsenergie des inneren Elektrons ist, tritt keine Absorption auf. Wird aber die entsprechende Bindungsenergie erreicht, dann steigt die Absorption sprunghaft an. Diese Energie wird als *Kantenenergie* bezeichnet. Sie hängt von der Art der Elementes und den Energieniveau des Elektrons ab. Wird ein Elektron des ersten Energieniveaus angeregt, dann spricht man von der *K-Kante*. Die Kantenenergie der jeweils gleichen Kante steigt mit steigender Ordnungszahl des Atomes an.

Ist die Energie des Röntgenstrahls nur wenig größer als die Kantenenergie, dann erfolgt Anregung des Elektrons in elektronisch unbesetzte Zustände. Dabei entsteht ein typisches Anregungsmuster. Dieses Phänomen wird als XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) bezeichnet. Dessen direkte Auswertung ist oftmals nicht möglich, es kann jedoch als sehr charakteristischer Fingerprint für die jeweilige Verbindung gelten.

Ist die Energie des Röntgenstrahles deutlich größer als die Kantenenergie, dann erfolgt die Anregung des Elektrons in den freien Raum (Ionisierung). Das angeregte Elektron wechselwirkt mit den Elektronen der Nachbaratome und erzeugt auf diese Weise ein Interferenzmuster. Dieses Phänomen wird als EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) bezeichnet. Durch Fourier-Transformation der gemessenen Wellenfunktion kann die radiale Elektronendichte in der näheren Umgebung (bis ca. 10 Å) des angeregten Atoms ermittelt werden.

Theoretisch können alle Atome relativ problemlos mit dieser Methode untersucht werden, dazu ist Röntgenstrahlung mit der geeigneten Energie nötig. Stufenlos durchstimbare Röntgenstrahlung mit einer brauchbaren Intensität kann praktisch nur mit einem Synchrotron erzeugt werden. Der Energiebereich ist durch die verfügbaren Monochromatoren begrenzt, so dass die tatsächliche Messung nicht für alle Kerne am selben Messplatz erfolgen kann.

Für ACF und ABF wurden die Röntgenabsorptionsspektren des jeweils schweren Halogens (Cl oder Br) aufgenommen. Die Kantenenergie des Cl *K-Kante* beträgt 2822.0 eV, die der Br *K-Kante* 13474 eV.

4.4.2 XANES

4.4.2.1 Messergebnisse

Die XANES-Spektren der Cl *K-Kante* von AlCl_3 , ACF und von verschiedenen partiell fluorierten AlCl_3 -Phasen sind in Abbildung 4.8 (linke Seite) dargestellt. Keines der Spektren zeigt eine Absorption vor dem Kantensprung. AlCl_3 hat eine scharfe Resonanz bei 2824.4 eV und eine breitere bei 2828.2 eV. Mit steigendem Fluorgehalt der Proben verliert das scharfe Maximum bei 2824.4 eV an Intensität, und das breitere Signal bei 2828.2 eV verschiebt sich zu höheren Energien (2830.0 eV im ACF). Gleichzeitig entwickelt sich mit steigendem Fluorierungsgrad ein neues, charakteristisches Signal bei 2826.0 eV, das in der Abbildung durch eine senkrechte gestrichelte Linie gezeigt ist. Offensichtlich können die Spektren der partiell fluorierten Proben als Überlagerung der Spektren von AlCl_3 und ACF aufgefasst werden.

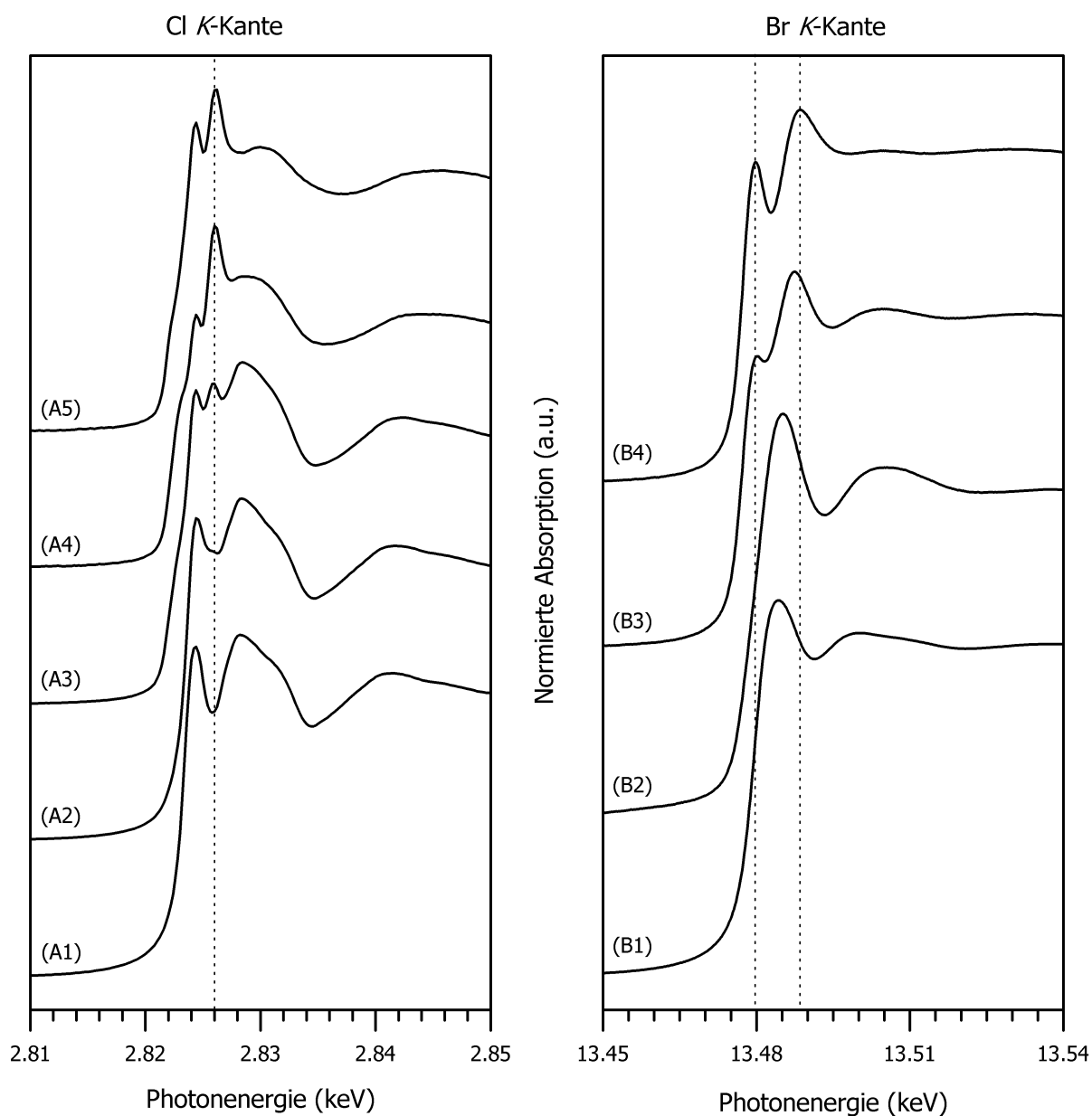


Abbildung 4.8: Nahkantenstruktur der Röntgenabsorptionsspektren von (links) fluorierten AlCl_3 -Phasen (Cl K -Kante) und (rechts) fluorierten AlBr_3 -Phasen (Br K -Kante): (A1) AlCl_3 , (A2) $\text{AlCl}_{2.39}\text{F}_{0.61}$, (A3) $\text{AlCl}_{1.75}\text{F}_{1.25}$, (A4) $\text{AlCl}_{0.80}\text{F}_{2.20}$, (A5) ACF ($\text{AlCl}_{0.13}\text{F}_{2.87}$); (B1) AlBr_3 , (B2) AlBr_2F , (B3) AlBrF_2 , (B4) ABF ($\text{AlBr}_{0.13}\text{F}_{2.87}$).

Die XANES-Spektren der Br K -Kante von AlBr_3 , ABF und von verschiedenen partiell fluorierten AlBr_3 -Phasen sind in Abbildung 4.8 (rechte Seite) dargestellt. Auch hier tritt keine Vorkantenabsorption auf. AlBr_3 zeigt ein deutliches Maximum bei 13484.4 eV und ein breites, kleineres Maximum bei etwa 13500 eV. Mit steigendem Fluorierungsgrad wird das breite Maximum kleiner und verschwindet fast vollständig im ABF. Die intensive Resonanz bei 13484.4 eV spaltet sich in zwei neue Maxima bei 13479.8 eV und 13488.6 eV auf, die in der Abbildung beide durch senkrechte Linien gekennzeichnet sind. Das Spektrum des AlBr_2F ist dem des AlBr_3 insgesamt noch recht ähnlich, das Spektrum des AlBrF_2 ist eine Überlagerung der Spektren von AlBr_3 und ABF.

4.4.2.2 Auswertung

Die XANES-Spektren gelten als ein Fingerprint für eine jeweilige Spezies. Wichtigstes Ergebnis dieser Untersuchungen ist, dass sich die Spektren von AlCl_3 und ACF deutlich voneinander unterscheiden. Gleiches gilt für die Spektren von AlBr_3 und ABF. Der elektronische Zustand des Chlors ACF ist ein anderer als im AlCl_3 ; der des Broms im ABF ein anderer als im AlBr_3 .

Der Anteil an Chlor im ACF bzw. von Brom im ABF kann also nicht einer separaten Phase AlCl_3 bzw. AlBr_3 zugeordnet werden, sondern ist ein integraler Bestandteil des fluorierten Festkörpers. Andernfalls würde kein Unterschied in der Gestalt der XANES-Spektren zu sehen sein.

Die elektronische Struktur des schwereren Halogenatoms verändert sich wesentlich bei der Fluorierung mit CFCl_3 . In allen Phasen mit mittlerem Fluorgehalt treten zwei elektronisch verschiedene, und damit auch chemisch verschiedene, schwere Halogenatome auf. Diese Phasen sind ein physikalisches Gemisch aus AlCl_3 und ACF bzw. AlBr_3 und ABF.

4.4.3 EXAFS

Es konnten keine auswertbaren EXAFS-Spektren der Cl K -Kante aufgenommen werden. Das hat hauptsächlich zwei Gründe:

- Die Kantenenergie der Cl K -Kante ist mit 2822.0 eV relativ niedrig. In diesem Bereich ist die Empfindlichkeit der verwendeten Detektoren ziemlich gering, so dass das Rauschen in den EXAFS-Spektren sowohl in bei Transmissions- als auch bei Fluoreszenzmessungen sehr groß war.
- Es gelang nicht, das Messsystem vollkommen frei von Argon zu halten. Die Energie der Ar K -Kante liegt bei 3205.9 eV und damit genau im entscheidenden Bereich der EXAFS-Funktion des Cl. An dieser Stelle wurde immer ein sprunghaftes Ansteigen der Absorption beobachtet.

Beide Effekte zusammen machten ein Auswerten der EXAFS-Funktion unmöglich.

Diese Probleme traten bei der Messung der Br K -Kante nicht auf. Im Bereich der Kantenenergie von 13747 eV ist die Empfindlichkeit der Detektoren ausreichend hoch, das Rauschen war sehr gering. Die Energie der Kr K -Kante ist mit 14326 eV genügend weit vom eigentlichen Messbereich der EXAFS-Funktion entfernt und stört die Aufnahme der Spektren nicht.

Die EXAFS-Funktionen $k^3\chi(k)$ sowie deren Fourier-Transformationen der Br K -Kante von AlBr_3 und ABF zeigt Abbildung 4.9.

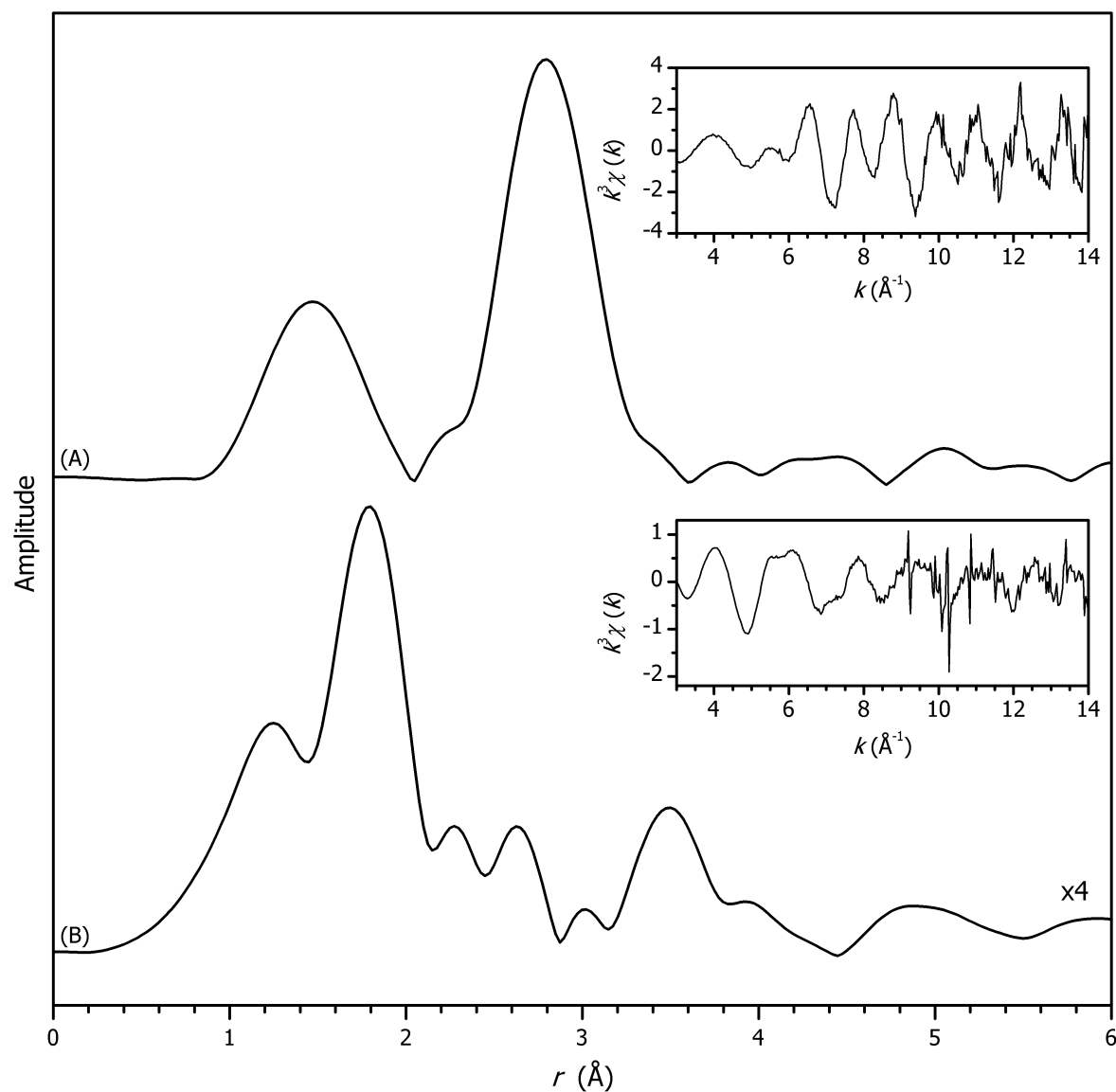


Abbildung 4.9: FT-transformierte EXAFS-Spektren ($k^3\chi(k)$, $k = 3 \dots 12 \text{ \AA}^{-1}$) der Br K -Kante von (A) ABF ($\text{AlBr}_{0.13}\text{F}_{2.87}$) und (B) AlBr_3 . Das Spektrum des ABF ist vierfach überhöht. Die transformierten Spektren sind nicht phasenkorrigiert. Der Einschub zeigt jeweils die untransformierte Funktion $k^3\chi(k)$.

Die direkt gemessene EXAFS-Funktion $\chi(k)$ fällt bei hohen k -Werten durch Dämpfungseffekte in der Probe ab. Bei der Fourier-Transformation wäre der Beitrag der Funktionswerte mit kleinem k überproportional hoch, es soll jedoch möglichst die gesamte EXAFS-Funktion mit gleichen Anteilen zur Fourier-Transformation beitragen. Deshalb ist es wichtig, die EXAFS-Funktion χ mit einem Faktor k^n zu wichten, damit die Anteile mit höherem k auch entsprechend zur Fourier-Transformation beitragen. [77] Für Brom ($Z = 35$) wird $n = 2$ oder $n = 3$ empfohlen, wobei die Wichtung mit k^3 hier eine gleichmäßigere EXAFS liefert. Die Fourier-Transformation ist für den Bereich von 3 bis 12 \AA^{-1} durchgeführt worden. Die transformierten Spektren sind nicht phasenkorrigiert, d.h. die Maxima in den Amplituden korrelieren nicht direkt mit den radialen Maxima in der Elektronendichte in der Umgebung der Bromatome. Da es sich jedoch um chemisch sehr ähnliche Proben handelt, die mit der gleichen Messmethode und der gleichen Apparatur aufgenommen wurden, lassen sich relative Abstände sehr gut miteinander vergleichen. Der absolute Fehler zu den realen Atomabständen ist erfahrungsgemäß nicht größer als 1 \AA .

Die Amplitude der FT-transformierten EXAFS-Funktion hat im ABF zwei ausgeprägte Maxima bei 1.48 \AA und 2.80 \AA , während im AlBr_3 lediglich ein breites Signal mit einem Maximum bei 1.78 \AA und einer Schulter bei 1.25 \AA zu sehen ist. Das Maximum der radialen Elektronendichte ist im ABF also zu deutlich größeren Werten verschoben als im AlBr_3 . Die Intensität der transformierten EXAFS-Funktion ist im ABF auch größer als im AlBr_3 .

Dieses Verhalten der EXAFS-Funktion kann folgendermaßen erklärt werden: Die mittleren Abstände des Broms zu seinen Nachbaratomen im ABF sind deutlich größer als im AlBr_3 . Gleichzeitig befinden sich mehr Atome in der unmittelbaren näheren Umgebung des Broms. Welche Konsequenzen das für die Struktur des ABF hat wird in Abschnitt 8.1 diskutiert.

4.5 ESR-Spektroskopie

4.5.1 Einführung

Mit der ESR-Spektroskopie lassen sich paramagnetische Spezies sowohl im Festkörper als auch in Lösung untersuchen. Paramagnetismus wird durch die Spin- und Bahnmomente ungepaarter Elektronen verursacht. ACF ($\text{AlCl}_x\text{F}_{3-x}$) und ABF ($\text{AlBr}_x\text{F}_{3-x}$) sollten eigentlich diamagnetische Stoffe sein. Viele Aluminiumverbindungen enthalten jedoch paramagnetische Zentren in Form von Übergangsmetallionen, Fehlstellen oder eingeschlossenen radikalischen Spezies, die sich spektroskopisch nachweisen und als Sonde für die diamagnetische Matrix nutzen lassen.

Die einfache Resonanzbedingung für ein isotropes Teilchen mit dem Spin $S = \frac{1}{2}$ lautet: [78]

$$h\nu = g\beta_e B \quad (4.8)$$

g ist dabei ein für das Teilchen spezifischer Proportionalitätsfaktor, dessen Größe Auskunft über Spin-Bahn-Kopplung gibt. Für ein freies Elektron ist $g = 2.0023$, für fast alle paramagnetischen Spezies ist g in der Nähe von 2. Die Frequenz ν der eingestrahlten Mikrowelle ist konstant, die magnetische Induktion B wird bei der Messung verändert.

Die Signale von nur eingeschränkt beweglichen oder unbeweglichen Spezies, wie sie in Festkörpern auftreten, sind im Allgemeinen anisotrop. Der Proportionalitätsfaktor g geht in eine dreireihige Matrix mit den Hauptwerten g_x , g_y und g_z über. Für eine Spezies mit kubischer Symmetrie ist $g = g_x = g_y = g_z$. Zur Beschreibung einer axialsymmetrischen

Spezies sind zwei verschiedene g -Werte nötig, $g_{\parallel} = g_z$ und $g_{\perp} = g_x = g_y$. Bei noch niedrigerer Symmetrie sind alle drei g -Komponenten voneinander verschieden.

4.5.2 Eisen als Sonde

Viele Übergangsmetallionen sind paramagnetische Spezies, die sich gezielt als Sonde für diamagnetische Aluminiumverbindungen benutzen lassen. Sehr gut geeignet ist dafür Fe^{3+} , aber auch Cr^{3+} und Mn^{2+} lassen sich vorteilhaft anwenden. Aus den spektroskopischen Parametern des Ions kann man die lokale Störung der Symmetrie in dessen Umgebung bestimmen. Unter der Annahme, dass z.B. Fe^{3+} im Festkörper einen Gitterplatz des Al^{3+} isotyp besetzt, hat man damit indirekt Informationen über die diamagnetischen Aluminiumspezies gewonnen.

Das Eisen(III)-ion Fe^{3+} hat einen 6S -Grundzustand (Spin $S = 5/2$ und kein Bahnmoment). Die Spektren paramagnetischer Spezies mit einem Spin von $S > 1/2$ sind wegen des Phänomens der Nullfeldaufspaltung im Allgemeinen deutlich komplizierter als Spektren von Spin- $1/2$ -Systemen. In einer unsymmetrischen (=nichtsphärischen) Umgebung kann die Entartung der $2S + 1$ Spinniveaus ohne äußeres Magnetfeld bereits aufgehoben sein, bei halbzahligen Spinsystemen jedoch nicht vollständig (Kramers' Theorem). Eine vereinfachte Darstellung dieser Aufspaltung ist in Abbildung 4.10 gezeigt. Die genaue Form des zugehörigen Spin-Hamilton-Operators ist im Anhang aufgeführt (Abbildung B.1). [79] Wird nun ein Magnetfeld angelegt, dann kommt es zur Konkurrenz innerer und äußerer Felder. Die Nullfeldaufspaltung eines Spin- $5/2$ -Systems wird störungstheoretisch durch zwei Parameter zweiter Ordnung D und E und zwei Parameter vierter Ordnung a und F beschrieben. Der Parameter D hat dabei den größten Einfluss auf die Gestalt des Spektrums. Im Falle kubischer Symmetrie ist $D = E = 0$. Weicht die lokale Symmetrie vom Kubischen ab, dann wird $|D|$ umso größer, je größer die Abweichung ist. Dieser Parameter beschreibt die Abweichung von der kubischen Symmetrie quantitativ.

Der g -Wert von Fe^{3+} ist sehr nahe bei 2. Aufgrund der Nullfeldaufspaltung treten jedoch sehr oft Signale im Spektrum auf, die scheinbar einen sehr viel größeren g -Wert aufweisen.

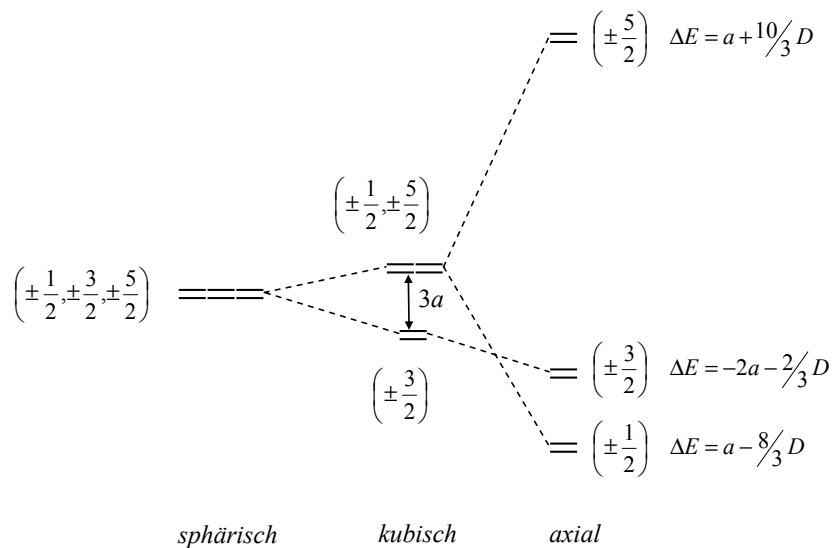


Abbildung 4.10: Vereinfachte Darstellung der Nullfeldaufspaltung der Spinniveaus eines Ions mit 6S -Grundzustand (z.B. Fe^{3+} , Mn^{2+}) infolge Symmetrierniedrigung in dessen Umgebung.

Diese scheinbaren Werte werden mit dem Formelzeichen g' bezeichnet.

Spektren bei verschiedenen Messfrequenzen ν (Gleichung (4.8)) können sehr verschiedene Gestalten haben. Oft ist die genaue Auswertung der Nullfeldauspaltung nur durch Messung bei mehreren Frequenzen möglich.

4.5.3 Messergebnisse

Die X-Band (9.1 GHz) ESR-Spektren von AlCl_3 , $\text{AlCl}_{1.58}\text{F}_{1.42}$, ACF und am- AlF_3 sind in Abbildung 4.11 gezeigt. ACF und $\text{AlCl}_{1.58}\text{F}_{1.42}$ zeigen im Bereich $g' \approx 2$ ein sehr großes Signal, das hier abgeschnitten wurde. Das hier verwendete AlBr_3 und auch das daraus gewonnene ABF zeigen keine Resonanzen in der ESR-Spektroskopie.

Zum Vergleich wurde das Spektrum eines eisenhaltigen, pulverförmigen, polykristallinen AlCl_3 aus den Einkristalldaten von eisendotiertem AlCl_3 simuliert (Abbildung 4.11). Die Simulation wurde mit dem Programm ESR-MAKRO durchgeführt. [80] Die verwendeten Parameter waren $g = 2$, $D = -5670$ MHz, $E = 48.3$ MHz, $a = -6.6$ MHz und $F = -62$ MHz, sowie $\nu = 9.1$ GHz und $\Delta B = 1.5$ mT. [81]

Das Spektrum des partiell fluorierten Aluminiumchlorids $\text{AlCl}_{1.58}\text{F}_{1.42}$ zeigt bei etwa 40 mT eine dem AlCl_3 ähnliche Resonanz und ein sehr großes Signal bei $g' \approx 2$.

Die Spektren des am- AlF_3 und des ACF zeigen breite Resonanzen von niedriger Intensität bei g' -Werten von 4.3 und 2.0. Das Spektrum des ACF hat zusätzlich ein sehr intensives schmales Signal bei $g' \approx 2$, welches das breite Signal an derselben Stelle überlagert, und ein sehr breites Signal im Bereich zwischen 250 und 300 mT.

Die X-Band ESR-Spektren des großen Signals im Bereich $g' \approx 2$ von ACF (bei Raumtemperatur und 77 K) und von $\text{AlCl}_{2.39}\text{F}_{0.61}$ (bei 77 K) sind in Abbildung 4.12 gezeigt. Die Resonanz des ACF bei Raumtemperatur ist relativ wenig strukturiert. Bei 77 K ist die Struktur besser zu erkennen. Im partiell fluorierten AlCl_3 ($\text{AlCl}_{2.39}\text{F}_{0.61}$) sind die Komponenten noch besser aufgelöst.

Dieses Verhalten ist dem von chlorhaltigen Radikalen ähnlich, die bei der Bestrahlung von CCl_4 entstehen. Da CCl_4 an der Synthese von ACF beteiligt ist (Gleichung (3.6)) kann die Ähnlichkeit erklärt werden. Zum Vergleich wurde ein solches Radikal photochemisch erzeugt (77 K, $\lambda = 254$ nm). Dessen Spektren bei 77 K und 220 K sind ebenfalls in Abbildung 4.12 gezeigt. Das Spektrum bei 77 K zeigt ein anisotropes Signal, dessen Struktur dem Signal des ACF sehr ähnlich ist. Bei 120 K ist das Spektrum isotrop und zeigt vier Resonanzen.

Das große Signal des ACF verschwindet bei dessen Behandlung mit Xenondifluorid (siehe 3.3.2). Wird die Isomerisierung von BFC 216baB2 mit ACF als Katalysator (siehe 3.1.3) im ESR-Spektrometer durchgeführt, dann ist keine Veränderung des Signals zu beobachten.

In einer Probe ACF, die für 18 h der Luft ausgesetzt war, konnte das Radikals nicht mehr nachgewiesen werden.

4.5.4 Auswertung

Das Spektrum des AlCl_3 kann eindeutig dem darin enthaltenen Eisen zugeordnet werden. Ausgehend von Einkristalldaten des $\text{AlCl}_3 : \text{Fe}^{3+}$, kann die Feinstrukturaufspaltung des Spektrums durch Simulation sehr gut reproduziert werden. Fe^{3+} substituiert Al^{3+} auf einem regulären Gitterplatz.



Abbildung 4.11: Übersichts-ESR-Spektren (X-Band, 9.1 GHz) (A) AlCl_3 , (B) Simulation für $\text{AlCl}_3:\text{Fe}^{3+}$ (siehe Text), (C) $\text{AlCl}_{1.58}\text{F}_{1.42}$, (D) ACF ($\text{AlCl}_{0.13}\text{F}_{2.87}$) und (E) am- AlF_3 .

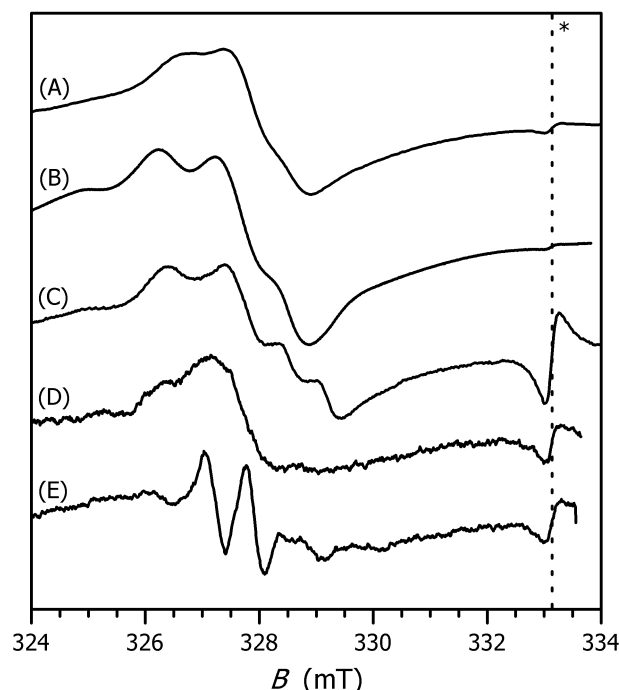


Abbildung 4.12: ESR-Spektren (X-Band, 9.1 GHz) im Bereich $g' \approx 2$ von (A) ACF ($\text{AlCl}_{0.13}\text{F}_{2.87}$), Raumtemperatur, (B) ACF ($\text{AlCl}_{0.13}\text{F}_{2.87}$), 77 K, (C) $\text{AlCl}_{2.39}\text{F}_{0.61}$, 77 K, (D) bestrahltes CCl_4 , 77 K und (E) bestrahltes CCl_4 , 220 K. (*) Externer Standard $\text{MgO}:\text{Cr}^{3+}$

Im verwendeten AlBr_3 hingegen ließ sich ESR-spektroskopisch keinerlei Eisen als Fe^{3+} nachweisen. Eisen kann trotzdem als Fe^{2+} enthalten sein, dessen Signale unter den hier angewendeten Messbedingungen nicht detektiert werden können.

Der Anteil des Eisens am Spektrum des ACF ist auf zwei kleine, relativ breite Resonanzen bei $g' \approx 4.3$ und $g' \approx 2.0$ reduziert. Deren gleichzeitiges Auftreten wird bei vielen eisendotierten amorphen Aluminiumverbindungen beobachtet und ist typisch für Fe^{3+} in einer ungeordneten Matrix. [82, 76]

Die breite Resonanz zwischen 250 und 300 mT wird durch aggregierte Eisenspezies verursacht, die antiferromagnetisch gekoppelt sind. [76] Offenbar wird nur ein Teil des Eisen in die amorphe Matrix des ACF eingebaut.

Das große Signal des ACF in Bereich $g' = 2.0$, das in Abbildung 4.12 vergrößert gezeigt ist, wird durch chlorhaltige radikalische Spezies verursacht. Das Auftreten eines derartigen Radikals im ACF mag überraschen, aber es ist bekannt, dass eine teilweise amorphe AlF_3 -Matrix in der Lage ist, organische Radikale und sogar atomaren Wasserstoff bei Raumtemperatur zu stabilisieren. [83, 84] Die Radikale entstehen wahrscheinlich bei der Synthese und werden im entstehenden ACF „getrappt“ und stabilisiert. Auch in einem Jahr alten ACF können die Radikale noch in unveränderter Intensität nachgewiesen werden. Das Auftreten des Radikals ist ein Indiz für das Vorliegen einer überwiegend amorphen fluoridischen Phase neben einen kleinen, relativ geordneten Anteil.

Das Spektrum des Radikals ist anisotrop und durch Kopplung mit den Atomkernen des Chlors ($I = 3/2$ für ^{35}Cl und ^{37}Cl) in mehrere Komponenten aufgespalten. Interessanterweise ist die Hyperfeinkopplung im $\text{AlCl}_{2.39}\text{F}_{0.61}$ relativ gut aufgelöst, während die Auflösung im ACF ziemlich schlecht ist. Im Falle des $\text{AlCl}_{2.39}\text{F}_{0.61}$ ist die Matrix noch weitestgehend kristallin. Damit hat das Radikal wohldefinierte spektroskopische Parameter, was sich in einer guten spektralen Auflösung äußert. Bei der weiteren Fluorierung verliert die Matrix

an Fernordnung. Das resultierende Radikalspektrum ist nun eine Superposition von sehr ähnlichen Spektren. Damit wird ein typischer spektraler Strukturverlust beobachtet. Das ist ein weiterer Beweis für das Vorhandensein einer amorphen Matrix im ACF.

Die Hypothese der chlorhaltigen Radikale wird zusätzlich durch den Fakt gestützt, dass im ABF *keine* derartigen Spezies beobachtet werden. Bromhaltige Radikale sind deutlich weniger stabiler und bilden sich schwerer als die entsprechenden chlorhaltigen. [85] Es ist wahrscheinlich, dass bei der Synthese des ABF ebenfalls solche Radikale wie im ACF entstehen. Deren Lebensdauer ist jedoch viel zu kurz, um sie bei Raumtemperatur zu „trappen“ und zu stabilisieren.

Die radikalischen Spezies sind nicht für katalytische Aktivität verantwortlich. ABF besitzt diese Radikale nicht und ist trotzdem genauso katalytisch aktiv wie ACF. Die Radikale im ACF lassen sich durch Behandlung mit XeF_2 zerstören, ohne dass katalytische Aktivität verloren geht.

Im Übersichtsspektrum des $\text{AlCl}_{1.58}\text{F}_{1.42}$ sind sowohl Signale des AlCl_3 (bei etwa 40 mT) als auch schon Signale des Radikals im ACF zu erkennen. Damit zeigt sich auch in der ESR-Spektroskopie die Koexistenz von zwei Phasen im partiell fluorierten Aluminiumchlorid.

4.6 Kurze Zusammenfassung

Die wichtigsten Ergebnisse dieses Kapitels sollen noch einmal zusammengefasst werden.

- ACF und ABF sind amorphe Festkörper, in deren Bulk Aluminium sechsfach koordiniert ist. Es lassen sich keine Anzeichen von Aluminium mit geringeren Koordinationszahlen finden. Der Grad der Unordnung ist dabei höher als in herkömmlichem amorphem Aluminiumfluorid (am- AlF_3). Daneben enthält es einen kleinen Anteil regulär koordinierten Aluminiums.
- In ACF und ABF kommen terminale Fluoratome, die nur von einem Aluminiumatom koordiniert sind. Sie machen etwa 5 bis 8% des gesamten Fluors aus. Terminale Fluoratome konnten in den ebenfalls amorphen Phasen am- AlF_3 und HS- AlF_3 nicht nachgewiesen werden.
- Das schwere Halogen X ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) ist nicht auf eine separate AlX_3 -Phase zurückzuführen, sondern ist ein integraler Bestandteil des ACF bzw. ABF. Für fluorierte Phasen $\text{AlX}_x\text{F}_{3-x}$ mit mittlerem Fluorgehalt wurde mit verschiedenen Methoden die Koexistenz zweier Phasen nachgewiesen (AlCl_3 und ACF bzw. AlBr_3 und ABF). Im Falle des fluorierten Aluminiumchlorids $\text{AlCl}_x\text{F}_{3-x}$ wird für $x \leq 0.3$ kein AlCl_3 mehr beobachtet. Der mittlere Abstand des Br zu seinen Nachbaratomen sowie seine Koordinationszahl ist im ABF größer als im AlBr_3 .
- Paramagnetische chlorhaltige Spezies in Hohlräumen des ACF stabilisiert („getrappt“). Sie sind denjenigen Radikalen ähnlich, die bei der Bestrahlung von CCl_4 entstehen. Sie sind nicht verantwortlich für die katalytische Aktivität und lassen sich durch Behandlung mit XeF_2 zerstören. Im ABF gibt es keine derartigen Radikale.
- Werden ACF und ABF der Luftfeuchtigkeit ausgesetzt, findet unter Verlust der katalytischen Aktivität ein Umbau der Struktur statt. Im hydrolysierten Produkt kommen keine terminalen Fluoratome mehr vor. Luftkontakt zerstört ebenfalls das Radikal im ACF.

Kapitel 5

Thermisches Verhalten

5.1 Einführung

Amorphe Festkörper befinden sich nicht im Gleichgewichtszustand. Als amorph im weitesten Sinne bezeichnet man alle Festkörper, deren Eigenschaften keine Vorzugsrichtung aufweisen. Als röntgenamorph bezeichnet man alle Festkörper, die keine Reflexe in der Röntgenbeugung zeigen. Als ein Glas bezeichnet man einen amorphen Festkörper, der durch Unterkühlung einer Schmelze entstanden ist. [40]

Der Übergang amorpher Feststoffe in einen thermodynamisch (meta)stabilen Zustand ist im Allgemeinen kinetisch gehemmt und besitzt eine beträchtliche Aktivierungsenergie. Wird dem Festkörper ausreichend thermische Energie zugeführt, so kann die Aktivierungsenergie überschritten werden und es kommt zu einem Phasenübergang. Derartige Phasenübergänge können mit den Mitteln der Gleichgewichtsthermodynamik nur eingeschränkt beschrieben werden. Prinzipiell kann man bei amorphen Festkörpern zwei Grenzfälle des thermischen Verhaltens unterscheiden:

Typ 1: Der amorphe Festkörper durchläuft beim Erhitzen den so genannten *Glasübergang*, der den Übergang vom Glaszustand in die unterkühlte Schmelze bezeichnet. Bei weiterer Temperaturerhöhung entsteht eine Schmelze. Der Glasübergang kann als ein Phasenübergang zweiter Ordnung aufgefasst werden. Er zeigt Hystereseeigenschaften. Bei dieser Art des thermischen Verhaltens treten keine unstetigen, sprunghaften Veränderungen der thermodynamischen Größen H (Enthalpie) und S (Entropie) auf.

Typ 2: Der amorphe Festkörper geht beim Erhitzen in einen kristallinen Zustand über. Diese Kristallisation kann als ein exothermer Phasenübergang erster Ordnung aufgefasst werden. Beim weiteren Erhitzen schmilzt oder sublimiert der Feststoff. Bei dieser Art des thermischen Verhalten ändern sich die thermodynamischen Größen H (Enthalpie) und S (Entropie) bei der Kristallisation sprunghaft.

Das reale Verhalten amorpher Festkörper beim Erhitzen ist in der Regel eine Mischung aus den beiden Grenzfällen, was besonders bei Mehrkomponentensystemen beobachtet wird.

Im Prinzip geht also jeder amorphe Festkörper beim Erhitzen in einen zumindest metastabilen Zustand (kristalline Modifikation oder Schmelze) über. Für die Charakterisierung amorpher Festkörper ist die Untersuchung deren thermischen Verhaltens deshalb sehr wichtig, es ist für jeden amorphen Festkörper charakteristisch und gibt Aufschlüsse über dessen Natur. Für die Festkörper ACF und ABF ist das thermische Verhalten unter anderem

deshalb von großem Interesse, um den Temperaturbereich ihres Einsatzes als Katalysator einzugrenzen.

Die wichtigste in dieser Arbeit angewendete Untersuchungsmethode des thermischen Verhalten von ACF und ABF ist die Thermoanalyse. Sie liefert Informationen über die bei der Temperaturerhöhung ablaufenden Prozesse, die mit einer Enthalpieänderung verbunden sind. Zur besseren Interpretation der dabei erhaltenen Ergebnisse werden folgende weitergehenden Untersuchungsmethoden verwendet: (i) Röntgenbeugung zur Detektion kristalliner Phasen, (ii) Test auf katalytische Aktivität thermisch behandelter Proben und (iii) IR-spektroskopische Analyse der beim Erhitzen entstehenden flüchtigen Verbindungen.

5.2 Thermoanalyse

5.2.1 Messmethodik

Die differenzielle Thermoanalyse (DTA) ist eine Methode, mit der Masseänderungen und enthalpische Prozesse beim Erhitzen eines Feststoffes untersucht werden können. Dabei wird eine genau eingewogene Menge des zu untersuchenden Stoffes neben einer inerten Vergleichsprobe (meistens Korund) mit einer bestimmten Aufheizrate erhitzt und die Temperaturdifferenz zwischen beiden Proben bestimmt. Dieser Prozess wird isobar durchgeführt, es kann dabei entweder im Vakuum oder unter einer bestimmten Gasatmosphäre gearbeitet werden.

Laufen exotherme oder endotherme Prozesse in der Probe ab, so wird diese eine höhere oder niedrigere Temperatur als die Vergleichsprobe haben. Daraus resultiert ein messbarer Temperaturunterschied. Dieser wird mit einem Thermoelement detektiert und deshalb üblicherweise in Spannungseinheiten angegeben (mV oder mV/g). Wird diese Spannung gegen die Temperatur aufgetragen, dann erhält man die so genannte DTA-Kurve.

Während der Messung wird die Probe gewogen, so dass Veränderungen in der Probenmasse simultan bestimmt werden können (Thermogravimetrie, TG). Viele Stoffe zersetzen sich beim Erhitzen, geben flüchtige Substanzen ab und werden dementsprechend leichter.

Dieses Verfahren kann mit weiteren Methoden wie der Massenspektrometrie (TG-MS) oder der IR-Spektroskopie gekoppelt werden (TG-IR). Das erlaubt die Identifizierung von Zersetzungsprodukten, die beim Erhitzen freigesetzt werden.

Das Verfahren ist insbesondere dazu geeignet, Phasenübergänge erster Ordnung zu beobachten, die mit einer sprunghaften Veränderung der Enthalpie ΔH verbunden sind. Dazu zählen z.B. das Schmelzen eines Festkörpers oder die irreversible Umwandlung von $\beta\text{-AlF}_3$ in $\alpha\text{-AlF}_3$. Auch Phasenübergänge zweiter Ordnung lassen sich im Allgemeinen beobachten, da sie mit einer Änderung der spezifischen Wärmekapazität c_p verbunden sind. Diese Effekte sind jedoch nicht so stark ausgeprägt.

5.2.2 Ergebnisse

Da es keine Möglichkeit gab, die zu untersuchenden Proben ohne Luftkontakt in die Messapparatur zu füllen, wurden sie vor der Messung unter Vakuum in geeigneten Quarzampullen eingeschlossen, die der Geometrie des Probenkopfes angepasst waren. Damit ist eine Handhabung an der Luft problemlos möglich, es können jedoch keine Veränderungen in der Probenmasse durch Abgabe flüchtiger Stoffe mehr festgestellt werden.

Die DTA-Kurven von ACF, ABF und am- AlF_3 sind in Abbildung 5.1 gezeigt. Zur Unter-

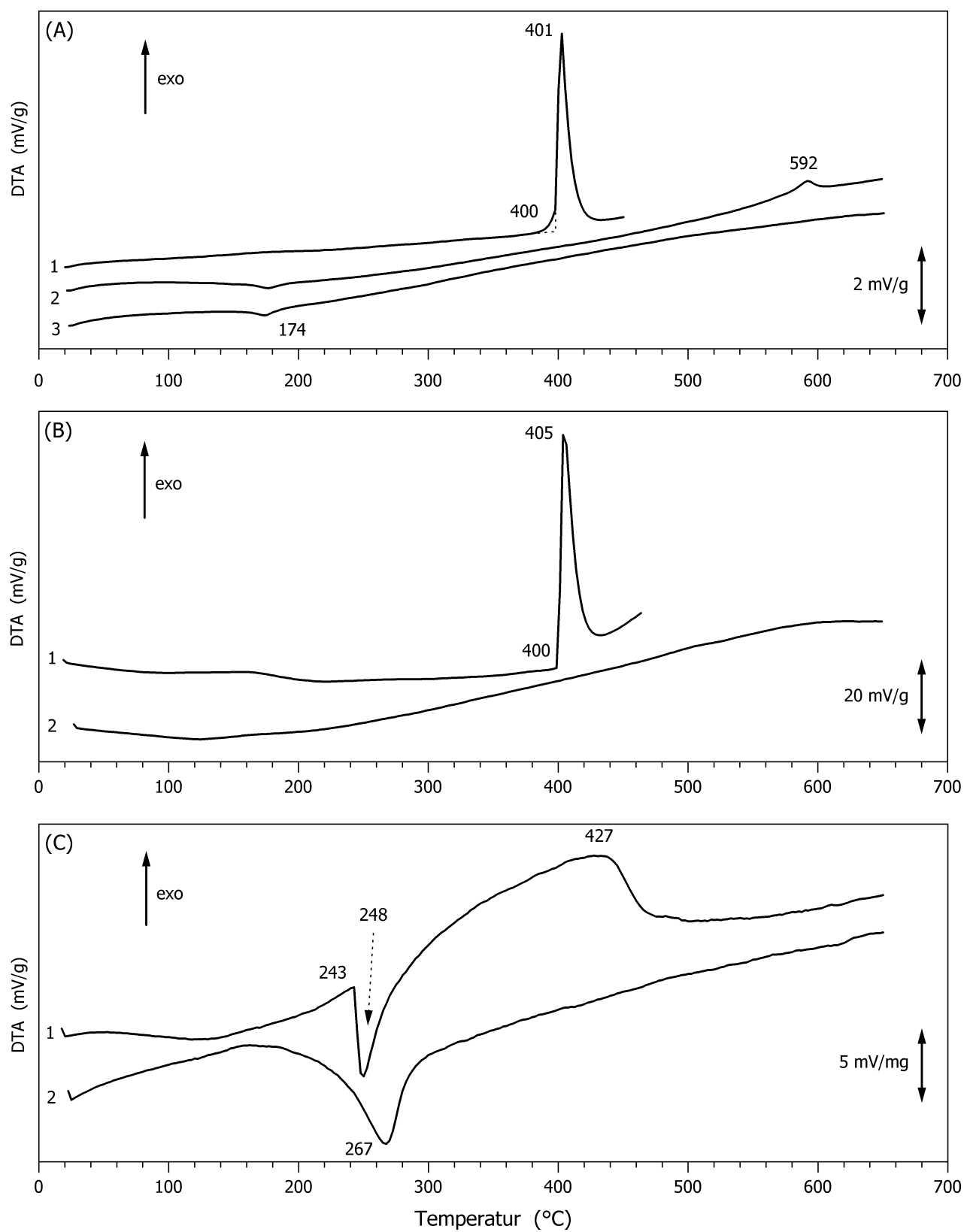


Abbildung 5.1: DTA-Aufnahmen in geschlossenen Ampullen von (A) ACF ($\text{AlCl}_{0.15}\text{F}_{2.75}$), (B) ABF ($\text{AlBr}_{0.16}\text{F}_{2.74}$) und (C) am- AlF_3 . Die Zahlen 1, 2 und 3 bezeichnen die Nummer des Heizzyklus.

scheidung zwischen reversiblen und irreversiblen Phasenübergängen wurden jeweils mehrere Heizzyklen durchlaufen.

ACF zeigt einen starken exothermen Effekt mit einem Maximum bei 401°C. Nach dessen Abklingen wurde die Probe abgekühlt und einem zweiten Heizzyklus unterworfen. In diesem wurden ein schwach endothermer Effekt bei 174°C und ein schwach exothermer Effekt bei 592°C beobachtet. In einem dritten Heizzyklus trat nur noch der endotherme Effekt bei 174°C auf. Der stark exotherme Effekt bei 401°C und der schwach exotherme Effekt bei 592°C sind also irreversibel, der schwach endotherme Effekt bei 174°C ist reversibel. Die Ampulle wurde anschließend an der Luft geöffnet, und vom Rückstand wurde ein Pulverdiffraktogramm aufgenommen. Das Diffraktogramm zeigte die Reflexe des β -AlF₃ neben einer sehr kleinen Menge AlCl₃·6 H₂O. Das Hydrat hat sich bei der Durchführung der Messung an der Luft gebildet.

ABF zeigt ein sehr ähnliches thermisches Verhalten. Im ersten Heizzyklus tritt ein starker exothermer Effekt mit einem Maximum bei 405°C auf. Im zweiten Heizzyklus sind keine Effekte mehr zu beobachten. Der exotherme Effekt ist also irreversibel. Im Gegensatz zum ACF werden keine weiteren Effekte beobachtet. Das Röntgenpulverdiffraktogramm des Produktes zeigte nur Reflexe des β -AlF₃.

Die DTA-Aufnahmen von am-AlF₃ hingegen zeigen deutliche Unterschiede zu den beiden vorhergehenden Phasen. Es tritt zunächst ein endothermer Effekt bei 248°C auf, gefolgt von einem sehr breiten exothermen Effekt. Dieser erstreckt sich über einen Temperaturbereich von 200 K und hat sein Maximum bei 427°C. Beim zweiten Heizzyklus wird nur noch ein endothermer Effekt beobachtet. Er ist breiter als im ersten Heizzyklus, und das Maximum ist zu 267°C verschoben. Röntgenographisch konnte im Produkt nur α -AlF₃ nachgewiesen werden.

5.3 Weitere Methoden

5.3.1 XRD

Zur genaueren Charakterisierung der bei der Thermoanalyse entstehenden Phasen wurden ACF und ABF separat getempert und die entstehenden Phasen röntgenographisch untersucht. Um die Bedingungen dabei möglichst ähnlich denen der DTA-Untersuchungen zu gestalten, wurden die Proben unter Vakuum in Quarzkapillaren eingeschmolzen. Diese Kapillaren konnten direkt röntgenographisch untersucht werden.

Die Kapillaren wurden jeweils 20 Minuten bei 300°C thermisch behandelt und anschließend an der Luft abgekühlt. Sowohl ACF als auch ABF waren nach der thermischen Behandlung immer noch amorph. Anschließend wurde analog in Schritten von 100°C bis zu einer Maximaltemperatur von 600°C weiter verfahren. Ab 400°C werden kristalline Phasen

Tabelle 5.1: Phasen beim Erhitzen von ACF und ABF in geschlossenen Quarzampullen.

| Temp. | ACF | ABF |
|-------|---|---------------------------|
| 300°C | amorph | amorph |
| 400°C | η -AlF ₃ | β -AlF ₃ |
| 500°C | viel ϑ -AlF ₃ + wenig β -AlF ₃ | β -AlF ₃ |
| 600°C | β -AlF ₃ | β -AlF ₃ |

beobachtet, die Ergebnisse der Phasenanalysen sind in Tabelle 5.1 gezeigt. Beim Erhitzen von ACF werden nacheinander die kristallinen fluoridischen Phasen η -AlF₃, ϑ -AlF₃ und β -AlF₃ beobachtet, im Falle des ABF nur β -AlF₃.

Wird ACF in einem großen Schlenkgefäß im Ölpumpenvakuum auf 500°C erhitzt, so entsteht als einzige röntgenographisch nachweisbare Phase das kubische η -AlF₃ mit Pyrochlorstruktur. An den kälteren Teilen der Apparatur setzt sich ein weißer Belag von Aluminiumchlorid ab, In der Fluoridphase ist nasschemisch keinerlei Chlorid mehr nachweisbar.

5.3.2 Katalytische Aktivität

Wie aus der Thermoanalyse und den röntgenographischen Untersuchungen hervorgeht, findet offenbar bei etwa 400°C eine entscheidende Veränderung der Phasen ACF und ABF statt. Die herausragende Eigenschaft dieser Phasen ist ihre außergewöhnlich hohe katalytische Aktivität. Aus diesem Grunde sind katalytische Test an thermisch behandelten Proben unerlässlich.

In der Isomerisierung von BFC 216baB2 (siehe Abschnitt 3.1.3) zeigen frisch hergestelltes ACF und ABF Umsätze von über 90%. Werden die Proben bei Temperaturen von bis zu 350°C thermisch behandelt, sind sie genauso katalytisch aktiv, wie die ursprünglichen Phasen. Dabei spielt die Länge der thermischen Behandlung keine Rolle für die katalytische Aktivität. Die Umsätze bei der Isomerisierung erreichen stets Werte von 90% bis 95%, die Streuung ist rein statistischer Natur.

Werden die Proben jedoch auf 400°C oder darüber erhitzt, so verlieren sie ihre katalytische Aktivität selbst bei der Behandlung unter völligem Luftausschluss. Die katalytische Aktivität geht verloren, sobald kristalline Aluminiumfluoridphasen gebildet werden.

5.3.3 Emission flüchtiger Bestandteile

ACF und ABF enthalten etwa 1 bis 2% Kohlenstoff. Die Thermoanalyse wurde in geschlossenen Ampullen durchgeführt, was die simultane Identifizierung eventuell freigesetzter flüchtiger Substanzen unmöglich machte. Durch ¹⁹F-NMR-Spektroskopie sind jedoch eindeutig organische Bestandteile nachgewiesen worden, die nicht näher charakterisiert werden konnten (siehe Abschnitt 4.3.2). Im Falle des ACF wurden zusätzlich chlorhaltige radikalische Spezies ESR-spektroskopisch nachgewiesen (siehe Abschnitt 4.5).

Aus diesem Grund wurden ACF und ABF separat in einem Quarzreaktor im Argonstrom mit einer Heizrate von 10 K/min auf 600°C erhitzt und der Trägergasstrom mittels FTIR-Spektroskopie untersucht. Die gasförmigen Produkte wurden eindeutig anhand ihrer Bandenlagen identifiziert, diese ist jeweils in Klammern angegeben.

ACF setzt im Temperaturbereich von 80 bis 220°C mit einem Maximum bei 150°C CCl₄ (795 cm⁻¹) frei, COCl₂ (1850, 850 cm⁻¹) und HCl (2886 cm⁻¹ mit vielen Rotationsseitenbanden) werden von 180 bis 320°C beobachtet. Bei 410°C wird plötzlich ein scharfer Puls aller dieser Komponenten sowie zusätzlich von CO₂ (2350, 667 cm⁻¹), CF₄ (1282 cm⁻¹) und SiF₄ (1032 cm⁻¹) beobachtet.

ABF (hergestellt nach 3.1.2.2 mit C₆F₁₄) emittiert im Temperaturbereich von 100 bis 200°C mehrere Chlorbromkohlenwasserstoffe mit wechselnden Bandenlagen und von 150 bis 250°C C₆F₁₄. Bei etwa 410°C wird ein scharfer Puls der Gase C₆F₁₄, CF₄ und SiF₄ beobachtet.

Die sauerstoffhaltigen Spezies COCl_2 und CO_2 und die wasserstoffhaltigen Spezies HCl und HF entstehen durch Pyrohydrolyse. HF reagiert mit dem Quarzreaktor und wird als SiF_4 nachgewiesen.

5.3.4 Farbliche Veränderungen

ACF und ABF sind beide gelbe Verbindungen, deren Farbe sich beim Erhitzen verändert. Erfolgt die thermische Behandlung unter Intergas oder im Vakuum, so tritt bis zu einer Temperatur von etwa 200°C eine allmähliche Farbvertiefung nach dunkelgelb ein, die sich beim Abkühlen als nicht reversibel herausstellt. Weitere Temperaturerhöhung auf etwa 250 bis 300°C führt zu grauschwarzen Produkten. Wie bereits erwähnt, sind diese katalytisch aktiv, solange sie unterhalb der Kristallisationstemperatur von etwa 400°C behandelt wurden. Bei noch höherer Temperatur bleiben die Proben dunkelgrau bis schwarz und verändern ihre Farbe nicht mehr.

Der Kohlenstoffgehalt der hoch erhitzten schwarzen Proben liegt unterhalb der Nachweisgrenze von ca. $0,5\%$. Wird jedoch während des Erhitzens bei hohen Temperaturen (über 600°C) der Zutritt von geringen Mengen trockenen Sauerstoffs erlaubt, dann werden die schwarzen Proben weiß.

5.4 Diskussion der Ergebnisse

Das thermische Verhalten von ACF und ABF ist sehr ähnlich. Deshalb werden diese hier unter der Bezeichnung AXF zusammengefasst. Die Bulk-Struktur von AXF verändert sich bei der thermischen Behandlung bis 350°C nicht wesentlich. Die Proben sind weiterhin amorph und katalytisch aktiv in der Isomerisierung von BFC 216baB2 (siehe Abschnitt 3.1.3). Dabei werden teilweise flüchtige organische Verbindungen freigesetzt, die bei Zutritt von geringen Mengen Wasser der Pyrohydrolyse unterliegen.

Bei etwa 400°C findet eine plötzliche, stark exotherme Phasenseparation statt, bei der kristallines Aluminiumfluorid und gasförmiges Halogenid AlX_3 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) gebildet werden.



Die zunächst gebildeten gasförmigen Halogenide AlX_3 schlagen sich nach dem Abkühlen an der Ampullenwand nieder und können zweifelsfrei nachgewiesen werden. Diese Reaktion findet in einem sehr engen Temperaturbereich von nur 20 K statt.

Im Falle des ACF wird im zweiten und dritten Heizzyklus, d.h. erst nach der Kristallisation, ein reversibler endothermer Effekt bei einer Temperatur von 174°C beobachtet. Dieser kann der Sublimation von AlCl_3 bei einem Druck von 70 kPa zugeordnet werden. [86] Es ist bemerkenswert, dass dieser Effekt nur dann beobachtet wird, wenn das ACF mindestens einmal auf über 400°C erhitzt wurden. Nur in diesem Fall ist Aluminiumchlorid als separate Phase vorhanden. Im ACF liegt also *keine* separate AlCl_3 -Phase vor, sondern das Chlorid ist ein integraler Bestandteil der Struktur der amorphen Festkörpers.

Die Interpretation der Natur der Phasenüberganges wird durch zwei weitere Fakten gestützt: Zum einen ist die katalytische Aktivität der Phasen unverändert, solange sie unterhalb von 400°C behandelt wurden. Sie verschwindet aber sofort bei Erreichen der Temperatur von 400°C . Zum anderen ist der Phasenübergang begleitet von der Freisetzung einer Vielzahl an flüchtigen organischen Substanzen, hauptsächlich handelt es sich um CCl_4 , CF_4

und deren Hydrolyseprodukte. Werden die AXF-Phasen nach der Verdünnungsmethode (siehe 3.1.2.2) mit einem Perfluoralkan als Verdünnungsmittel dargestellt, so werden einige dieser Moleküle im Festkörper eingeschlossen, und erst bei der Kristallisation freigesetzt. Wie bereits in Abschnitt 4.5 erläutert wurde, sind amorphe Fluoridmatrizen in der Lage, organische Spezies in geeigneten Hohlräumen einzuschließen. Diese sind offenbar so fest im Festkörper gebunden, dass sie erst freigesetzt werden, wenn die Struktur des Festkörpers zusammenbricht und damit alle „getrappten“ Spezies freigesetzt werden.

Es wird jedoch nicht die gesamte Menge von ursprünglich etwa 1% Kohlenstoff in Form von flüchtigen Verbindungen abgegeben. In geringen Mengen wird Coke gebildet, was an einer Schwarzfärbung der Proben zu erkennen ist. Die Coke-Bildung deutet darauf hin, dass die organischen Spezies hochgradig aktiviert sind. Die Menge an Coke ist jedoch so gering, dass sie weder die katalytische Aktivität des AXF negativ beeinflusst noch mit den Methoden der Elementaranalyse nachgewiesen werden kann. Bereits sehr geringe Mengen Kohlenstoff von weit unter 1% können eine Probe vollkommen schwarz färben. Die Cokebildung wird schon bei Temperaturen von etwa 250 bis 300°C beobachtet, bei der die Mehrzahl der flüchtigen Spezies noch im Festkörper eingeschlossen ist.

Welche kristallinen Phasen des Aluminiumfluorids bei Reaktion (5.1) konkret gebildet wird, hängt dabei sehr von den äußeren Umständen ab. In der Thermoanalyse von ACF wird im zweiten Heizzyklus ein schwach exothermer, irreversibler Phasenübergang bei 592°C beobachtet. Am Ende der Thermoanalyse liegt als einzige kristalline Fluoridphase β -AlF₃ vor. Da Aluminiumchlorid bei dieser Temperatur bereits gasförmig ist, kann der exotherme Effekt mit großer Wahrscheinlichkeit der Umwandlung einer metastabilen AlF₃-Phase in β -AlF₃ zugeordnet werden.

Eine derartige Umwandlung der metastabilen Phasen ineinander ist für AlF₃-Phasen bisher nicht beobachtet worden und wurde auch nicht für möglich gehalten. [15] Röntgenographische Untersuchungen in einer abgeschmolzenen Quarzkapillare zeigen, dass bei der Zersetzung des ACF zuerst η -AlF₃ entsteht, dass sich beim weiteren Erhitzen zunächst in ϑ -AlF₃ umwandelt, welches schließlich in β -AlF₃ übergeht. Würde die Temperatur noch weiter erhöht werden, sollte α -AlF₃ entstehen, dieser Punkt wurde jedoch hier nicht erreicht.

Beim Erhitzen des ACF in einem großen, evakuierten Gefäß auf 500°C bildet sich ebenfalls η -AlF₃. Das kann als alternative Syntheseroute für diese ansonsten nur mit hohem Aufwand zu synthetisierende Phase benutzt werden. Die ursprüngliche Synthese verläuft über die thermische Zersetzung von wasserfreien [PyH]AlF₄ (siehe Abbildung 2.3). [15] Diese Verbindung ist bisher nur durch die schwer zu kontrollierende Umsetzung von Trimethylaluminium mit Pyridin-HF in wasserfreiem Hexan erhältlich. [26] Die hier vorgestellte Alternative durch die thermische Zersetzung von ACF ist einfacher und weniger zeitaufwändig.

Die Bildung von η -AlF₃ ist nicht ungewöhnlich, da diese kristalline AlF₃-Phase diejenige mit der geringsten Dichte ist. Laut der *Oswaldschen Stufenregel* bilden sich bei derartigen Phasenübergängen als erste diejenigen polymorphen Phasen, deren Dichteunterschied zu denen der Ausgangsphase am kleinsten ist. Die Umwandlung von η -AlF₃ in ϑ -AlF₃ als ein Übergang zwischen den metastabilen Phasen ist zwar ungewöhnlich, aber durchaus erklärbar. In der geschlossenen Ampulle baut sich ein gewisser Partialdruck an AlCl₃ und Pyrohydrolyseprodukten auf, der bei Temperaturen von über 400°C relativ groß werden kann. Die Bedingungen in der Ampulle sind dann ähnlich zu denen, die bei Solvothermal-synthesen herrschen. Unter solchen Bedingungen kann sogar der Übergang des eigentlich stabilen α -AlF₃ in das metastabile β -AlF₃ beobachtet werden, und es lassen sich auf diese Weise kleine Einkristalle von β -AlF₃ erhalten. [20]

Welcher Phasenübergang unter den Bedingungen der Thermoanalyse bei 592°C stattge-

funden hat, lässt sich nicht zweifelsfrei klären. Die Bedingungen in der dabei verwendeten Ampulle sind sicherlich etwas verschieden von denen in der Röntgenkapillare. Es kann eigentlich nur einer der beiden Prozesse



abgelaufen sein. Diese Prozesse sind irreversibel, folglich wird im dritten Heizzyklus kein Signal eines derartigen Phasenübergangs mehr beobachtet.

Bei der thermischen Zersetzung des ABF entsteht als einzige kristalline Aluminiumfluoridphase $\beta\text{-AlF}_3$. In der Thermoanalyse sind keine irreversiblen Phasenübergänge zwischen metastabilen, kristallinen AlF_3 -Phasen zu beobachten. Wie bereits erwähnt wurde, ist die Bildung bestimmter metastabiler Phasen an gewisse Bedingungen geknüpft. Offenbar sind die Bedingungen hier günstig für die direkte Bildung des $\beta\text{-AlF}_3$ und ungünstig für die Bildung der anderen metastabilen Phasen.

Vergleicht man die Kristallisationseigenschaften von AXF mit denen der amorphen Aluminiumfluoridphasen am-AlF_3 und HS-AlF_3 , so zeigen sich deutliche Unterschiede.

am-AlF_3 zeigt ein völlig unterschiedliches thermisches Verhalten als AXF. Der relativ breite endotherme Effekt bei etwa 250°C ist wahrscheinlich eine Vorstufe des unmittelbar danach einsetzenden Kristallisationsprozesses, der sich im Gegensatz zu AXF über einen sehr breiten Bereich von fast 200 K erstreckt. Es bilden sich hier zunächst $\beta\text{-AlF}_3$, das dann langsam in $\alpha\text{-AlF}_3$ übergeht. Offenbar ist der Kristallisationsprozess nach dem ersten Heizzyklus noch nicht vollständig abgeschlossen, er wird im zweiten Heizzyklus wieder beobachtet und ist zu höheren Temperaturen hin verschoben. Es ist bekannt, dass die Umwandlung von $\beta\text{-AlF}_3$ in $\alpha\text{-AlF}_3$ sehr langsam abläuft. Die genaue Natur des Prozesses bleibt unklar und wurde hier nicht weiter untersucht. Gemessen an ihrem thermischen Verhalten, ist die Natur dieser Phase eine völlig andere als die des ACF oder ABF.

Die DTA-Kurve des HS-AlF_3 ist denen von ACF und ABF qualitativ ähnlich. [49] Es wird ein exothermes Signal bei etwa 560°C beobachtet. Das Signal erstreckt sich über einen relativ engen Temperaturbereich von etwa 20 K. Dabei wird jedoch direkt $\alpha\text{-AlF}_3$ gebildet, metastabile AlF_3 -Phasen werden nicht beobachtet.

Obwohl die amorphen Verbindungen ACF und ABF von ihrer chemischen Zusammensetzung her den amorphen Aluminiumfluoridphasen am-AlF_3 und HS-AlF_3 ähnlich sind, zeigen sie ein deutlich anderes thermisches Verhalten. Das deutet darauf hin, dass die chemische und physikalische Natur der Phasen eine andere ist. Wie später anhand des Strukturmodells gezeigt wird, ist der Anteil an schwerem Halogen (Cl, Br) dafür von entscheidender Bedeutung, der in den reinen Aluminiumfluoridphasen fehlt.

Kapitel 6

Charakterisierung der Oberfläche

6.1 Einführung

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Untersuchungen an ACF und ABF mit oberflächenspezifischen Methoden vorgestellt: die Ergebnisse der quantitativen Untersuchung der Wechselwirkung der Lewis-sauren Zentren an der Oberfläche mit Lewis-Basen mittels IR- und ESR-Spektroskopie sowie die Auswertung der Adsorptionsisothermen von Stickstoff und Argon.

Katalytische Reaktionen finden an aktiven Zentren an der Oberfläche des Festkörpers statt. Die Natur dieser Zentren, nämlich ihre Anzahl, Geometrie und chemische Effizienz wird vorwiegend von physikalischen Faktoren beeinflusst:

- von der *Struktur*, d.h. von der Art, Anzahl und Verteilung der Atome an der Festkörperoberfläche
- von der *Textur*, d.h. von der genauen Geometrie der Leerräume zwischen den Partikeln

Beide Eigenschaften hängen sehr stark von der Vorgeschichte des Katalysators ab, und damit auch von der Syntheseroute. Aus diesem Grund wurden für die Untersuchungen zwei Proben ACF eingesetzt, die nach verschiedenen Wegen synthetisiert wurden (siehe Abschnitt 3.1.2).

Die Bestimmung der Textur der Oberfläche geschieht durch die Physisorption eines Gases auf dem Festkörper und der Auswertung der dabei erhaltenen Isothermen. Auf diese Weise lässt sich die Größe der spezifischen Oberfläche ermitteln und es können Aussagen über Art und Größe eventuell vorhandener Poren getroffen werden. [87]

Die reaktiven, Lewis-sauren Zentren an der Oberfläche des Festkörpers lassen sich am besten über ihre Wechselwirkung mit einer Base charakterisieren. Dazu wird ein geeignetes Sondenmolekül an den sauren Zentren chemisorbiert. Die IR-Spektroskopie ist ein geeignetes Werkzeug, die Stärke der Wechselwirkung auf Grund der Änderung der spektralen Parameter des Sondenmoleküls quantitativ zu bestimmen. [88] Im Falle von paramagnetischen Sondenmolekülen kann das auch mit Hilfe der ESR-Spektroskopie erfolgen. [89]

Die Stärke der Bindung zwischen Sondenmolekül und Festkörper kann indirekt auch durch temperatur-programmierte Desorption ermittelt werden. Dabei wird der mit Adsorbens beladene Festkörper erhitzt und die Menge an desorbiertem Gas in Abhängigkeit von der Temperatur quantitativ bestimmt.

Heterogen katalysierte Reaktionen finden an der Oberfläche des Festkörpers statt. Aus diesem Grunde ist die Untersuchung der katalytischen Aktivität eigentlich ebenfalls eine Methode zu deren Charakterisierung. Die katalytischen Eigenschaften der untersuchten Phasen

sind jedoch bereits in Kapitel 3 diskutiert worden und die Ergebnisse sind in Tabelle 3.3 auf Seite 23 zusammengefasst.

6.2 Adsorptions- und Desorptionsisothermen

6.2.1 Theorie

Die Physisorption eines Gases an der Oberfläche eines Festkörpers liefert Aufschluss über Eigenschaften wie Größe der spezifischen Oberfläche und Art und Anzahl der vorhandenen Poren. Molekularer Stickstoff ist das am häufigsten benutzte Adsorptiv, um die Oberfläche von Feststoffen zu charakterisieren. Die Verwendung verschiedener Adsorptive kann dazu dienen, um die Gültigkeit der angewendeten Modelle zur Auswertung zu überprüfen.

Der Verlauf der Menge an Adsorbat in Abhängigkeit vom Partialdruck bei einer konstanten Temperatur wird als *Isotherme* bezeichnet. Durch Anwendung eines geeigneten physikochemischen Modells können aus der Gestalt der Isothermen eine Reihe von Informationen entnommen werden. Allgemein gilt, dass die adsorbierte Menge an Gas um so höher ist, je geringer die Temperatur ist. Um die Messgenauigkeit zu erhöhen, werden derartige Isothermen üblicherweise bei einer Temperatur nahe dem Siedepunkt des zu adsorbierenden Gases durchgeführt.

Eine relativ einfache Beschreibung einer Isotherme, die die Adsorption von Gasen unter Bildung einer Multilage beschreibt, ist von 1938 von Brunauer, Emmet und Teller aufgestellt worden (BET-Isotherme). [90]

$$\frac{x}{v_a(1-x)} = \frac{1}{v_m c_{\text{BET}}} + \frac{c_{\text{BET}} - 1}{v_m c_{\text{BET}}} x \quad (6.1)$$

$$\text{mit } c_{\text{BET}} = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right) \quad (6.2)$$

$$\text{und } x = \frac{p}{p_s} \quad (6.3)$$

Dabei ist p_s der Sättigungsdampfdruck des Gases, v_a das adsorbierte Gasvolumen, v_m das Gasvolumen unter Normbedingungen, das zur Bildung einer Monolage nötig ist, E_1 die Adsorptionsenergie einer Monolage direkt auf der Festkörperoberfläche und E_L die Adsorptionsenergie einer weiteren Monolage auf einer bereits adsorbierten Monolage. Der Wert $E_1 - E_L$ wird als Nettoadsorptionsenergie bezeichnet. Der ermittelte c -Wert ist ein Maß für die Stärke der Wechselwirkung zwischen Adsorptiv und Festkörper.

Das BET-Modell geht von gleichwertigen Adsorptionsstellen aus und vernachlässigt Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Molekülen. Bei niedrigen Drücken wird die adsorbierte Menge an Gas unterschätzt, da die Adsorptionsplätze auf der Oberfläche in der Praxis nie gleichwertig sind und die stark wechselwirkenden Plätze zuerst besetzt werden. Bei hohen Drücken wird die adsorbierte Menge überschätzt, weil bei einer hohen Beladung der Oberfläche Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Molekülen die Adsorption weiterer Moleküle verhindern.

Trotz der Einfachheit des zu Grunde liegenden Modelles stimmen die nach dieser Gleichung theoretisch ermittelten Isothermen über einen begrenzten relativen Druckbereich von $x \approx 0.05 \dots 0.35$ sehr gut mit den gemessenen Isothermen überein. Trägt man im gültigen Druckbereich $\frac{x}{v_a(1-x)}$ gegen x auf (BET-Plot), so erhält man eine Gerade, aus deren Anstieg und Nulldurchgang sich die Werte c_{BET} und v_m ermitteln lassen. Wenn die Fläche σ , die ein

adsorbiertes Molekül bedeckt, bekannt ist, lässt sich aus dem Volumen einer Monolage v_m die Größe der Oberfläche S ermitteln.

$$S = \sigma v_m \frac{N_A p_{\text{std}}}{RT_{\text{std}}} \quad (6.4)$$

Für Stickstoff ist $\sigma_{\text{N}_2, 77\text{K}} = 16.2 \text{ \AA}^2$. Für alle anderen Gase gibt es keine standardisierten Werte für σ , für Argon wurde in dieser Arbeit $\sigma_{\text{Ar}, 77\text{K}} = 14.2 \text{ \AA}^2$ verwendet. S erhält verschiedene Indizes in Abhängigkeit von der zur Berechnung verwendeten Methode (z.B. S_{BET} , S_n , S_t , S_{α_S} u.s.w.).

Aussagen über die Porosität liefert die Auswertung der Isothermen nach der n -Methode von Lecloux. [87, 91] Die gemessene Adsorptionsisotherme wird mit einer reduzierten Standardisotherme verglichen, die bei der Adsorption an einem ideal glatten und nicht porösen Festkörper mit der gleichen Bindungsstärke zwischen Adsorbat und Adsorbens erhalten würde. Der Verlauf der Standardisothermen f ist in einer reduzierten n -Form gegeben:

$$n = \frac{v_a}{v_m} = f(x, c_{\text{BET}}) \quad (6.5)$$

n entspricht dabei der mittleren statistischen Anzahl an Monolagen des adsorbierten Gases. Die genaue Form der Standardisotherme hängt von dem aus der BET-Analyse bestimmten c -Wert ab und ist im Anhang gegeben (Tabelle B.2). Der Vorteil der n -Methode gegenüber der mathematisch gleichwertigen t -Methode [92] oder α_S -Methode [93] besteht darin, dass sie universell einsetzbar ist und nicht von der chemischen Natur des Adsorbens und Adsorbats abhängt. Insbesondere lassen sich die Isothermen von Stickstoff und Argon auf Grund der Reduktion auf eine Standardform direkt miteinander vergleichen.

Jedem relativen Druck p/p_s der experimentell ermittelten Isotherme wird ein standardisierter n -Wert zugeordnet. Die Auftragung des experimentellen v_a gegen n wird als n -Plot bezeichnet. Ist die Ausbildung der Multilagen nach oben nicht begrenzt, d.h. es findet eine ungehinderte Adsorption statt, dann hat der n -Plot die Form einer Geraden, die durch den Koordinatenursprung verläuft, mit der Steigung des Volumens v_m der in einer Monolage adsorbierten Gasmenge. Aus dem n -Plot kann damit ebenfalls die spezifische Oberfläche des Festkörpers bestimmt werden (Gleichung (6.4)).

Die einem bestimmten n -Wert entsprechende Schichtdicke t des Adsorbates ergibt sich nach

$$t = t_0 n, \quad (6.6)$$

wobei in dieser Arbeit $t_{0,\text{N}_2} = 0.354 \text{ nm}$ und $t_{0,\text{Ar}} = 0.333 \text{ nm}$ verwendet wurde.

Kann das Gas nicht mehr ungehindert adsorbiert werden, dann ergeben sich Abweichungen von der linearen Beziehung. Aus der Art der Abweichung lassen sich Aussagen über die Art und Größe der im Festkörper vorhandenen Poren treffen. Gleichzeitig tritt das Phänomen der Hysterese bei den Isothermen auf — Adsorptions- und Desorptionsisotherme sind verschieden voneinander. Die Gestalt der Hystereschleife wird durch die Morphologie und die Größe der Poren bestimmt. Dabei werden eine Reihe von Standardtypen unterschieden, die an gegebener Stelle diskutiert werden. [87, 94]

6.2.2 Messergebnisse

Bei der Adsorption von Stickstoff bei 77 K lieferten zwei Proben ACF, die nach verschiedenen Verfahren hergestellt wurden, geringfügig voneinander abweichende Isothermen. ACF-D

wurde durch direkte Reaktion von AlCl_3 mit CFCl_3 hergestellt, ACF-V wurde durch die Verdünnungsmethode mit CCl_4 synthetisiert (siehe Abschnitt 3.1.2). Das hier verwendete ABF wurde ebenfalls durch die Verdünnungsmethode mit C_6F_{14} synthetisiert.

Die Adsorptions- und Desorptionsisothermen von Stickstoff bei 77 K, die dazu gehörenden BET-Plots und n -Plots von ACF-V, ACF-D und ABF sind in den Abbildungen 6.1, 6.2 und 6.3 gezeigt. Zusätzlich wurden die gleichen Untersuchungen an ACF-V mit Argon bei 77 K durchgeführt (Abbildung 6.4).

Die BET-Plots wurden nach Gleichung (6.1) aus den Werten für die Adsorption im Druckbereich von 0.05 bis 0.25 erzeugt. Die Ergebnisse der linearen Regression sind in Tabelle 6.1 aufgeführt, S_{BET} wurde nach Gleichung (6.4) ermittelt.

Die n -Plots wurden mit Hilfe der Standardisothermen aus Tabelle B.2 und der c -Werte aus Tabelle 6.1 erzeugt.

6.2.3 Auswertung

6.2.3.1 Gestalt der Isothermen

Die Adsorptions- und Desorptionsisothermen von N_2 auf ACF-V und ACF-D (Abbildungen 6.1A und 6.2A) gleichen sich in ihren wesentlichen Charakteristika, während die entsprechenden Isothermen des ABF (Abbildung 6.3A) einen etwas anderen Verlauf haben. Hysterese tritt bei allen Proben zwischen relativen Drücken von 0.35 bis 0.8 auf, die Hystereseschleife ist jedoch nur sehr klein. Es findet im mittleren Druckbereich offenbar nur sehr eingeschränkt eine Kapillarkondensation in den Poren des Festkörpers statt. [87, 92, 94]

Die Gestalt der Adsorptionsisothermen und der Hystereseschleife von N_2 auf ACF-V und ACF-D entspricht dem Modell B von de Boer und Lippens. [94] Sie kann durch sehr weite Poren mit kleinen Öffnungen, wie sie an Korngrenzen auftreten, oder durch Poren, die durch parallele Flächen geformt werden, hervorgerufen werden. In solchen Poren ist die Kapillarkondensation nur sehr eingeschränkt und bei hohen Drücken möglich. [95] Das äußert sich in einem steilen Anstieg der Adsorptionsisotherme bei relativen Drücken von über 0.9.

Die Adsorptionsisotherme von N_2 auf ABF ist denen auf ACF prinzipiell ähnlich, der Anstieg bei Drücken von über 0.9 ist jedoch steiler. Das deutet darauf hin, dass die externe Oberfläche des ABF, d.h. die Oberfläche bei gefüllten Poren, hier größer als im ACF ist. Das wiederum bedeutet, dass das Porenvolumen im ABF kleiner als im ACF ist.

Die Isothermen von Argon auf ACF-V (Abbildung 6.4A) entsprechen im Druckbereich von unter 0.9 in etwa denen, die auch bei der Adsorption von N_2 beobachtet wurden. Das Fehlen eines steilen Anstieges im hohen Druckbereich ist auf die niedrige Temperatur von

Tabelle 6.1: Auswertung der Isothermen nach dem BET-Modell durch lineare Regression $y = ax + b$. S_{BET} spezifische Oberfläche, c_{BET} siehe Gleichung (6.2)

| Festkörper (Adsorptiv) | a (g/cm ³) | b (g/cm ³) | c_{BET} (1) | S_{BET} (m ² /g) |
|---------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-------------------------|---|
| ACF-V (N_2) | $2.834 \cdot 10^{-2}$ | $3.48 \cdot 10^{-4}$ | 82.4 | 152 |
| ACF-D (N_2) | $4.238 \cdot 10^{-2}$ | $6.82 \cdot 10^{-4}$ | 63.2 | 101 |
| ABF (N_2) | $7.159 \cdot 10^{-2}$ | $5.48 \cdot 10^{-4}$ | 131.7 | 60 |
| ACF-V (Ar) | $1.727 \cdot 10^{-2}$ | $6.24 \cdot 10^{-4}$ | 28.7 | 213 |

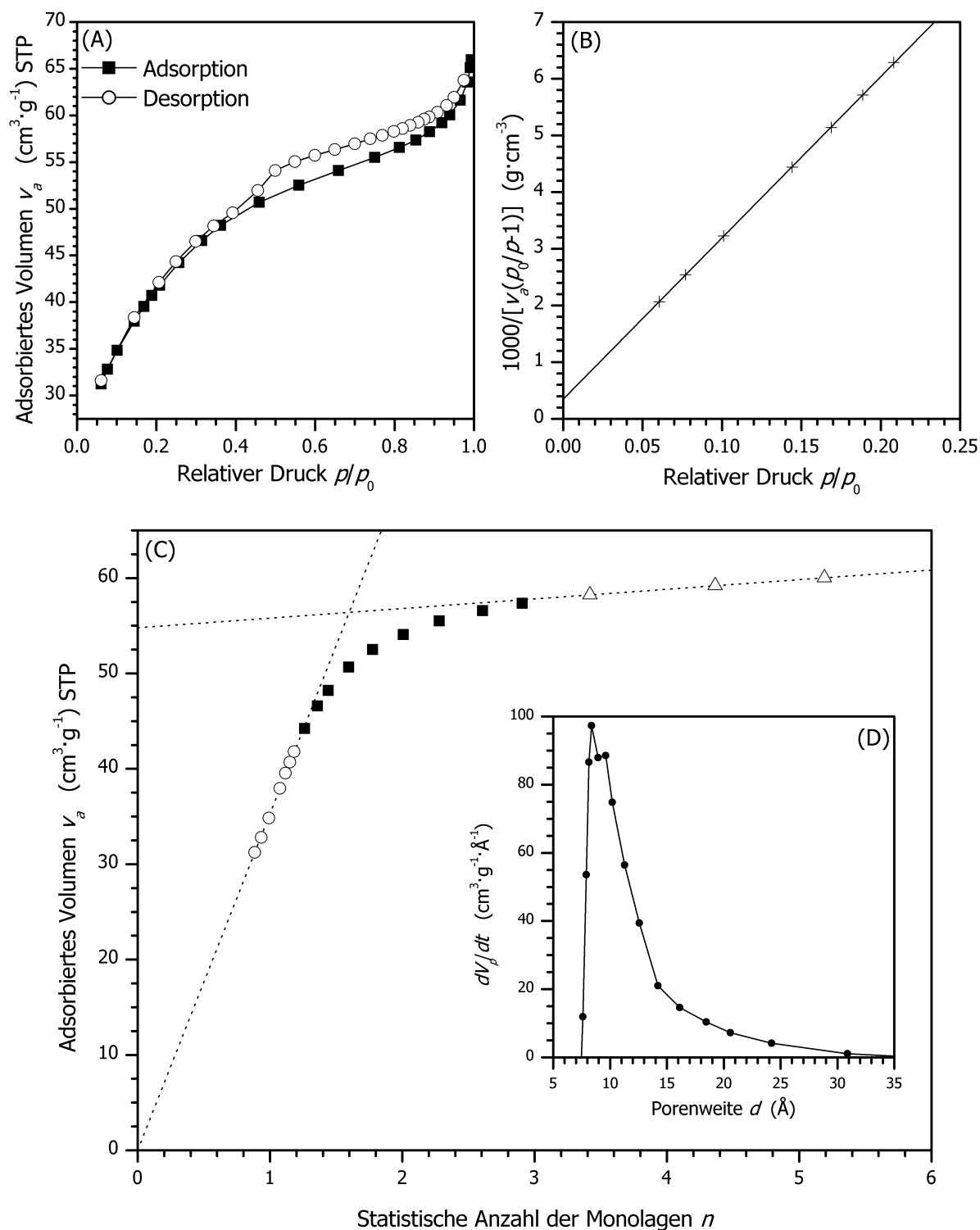


Abbildung 6.1: Adsorption von Stickstoff auf ACF-V bei 77 K. (A) Adsorptions- und Desorptionsisotherme, (B) BET-Plot, (C) n -Plot nach Lecloux und (D) Porenverteilung nach Brunauer.

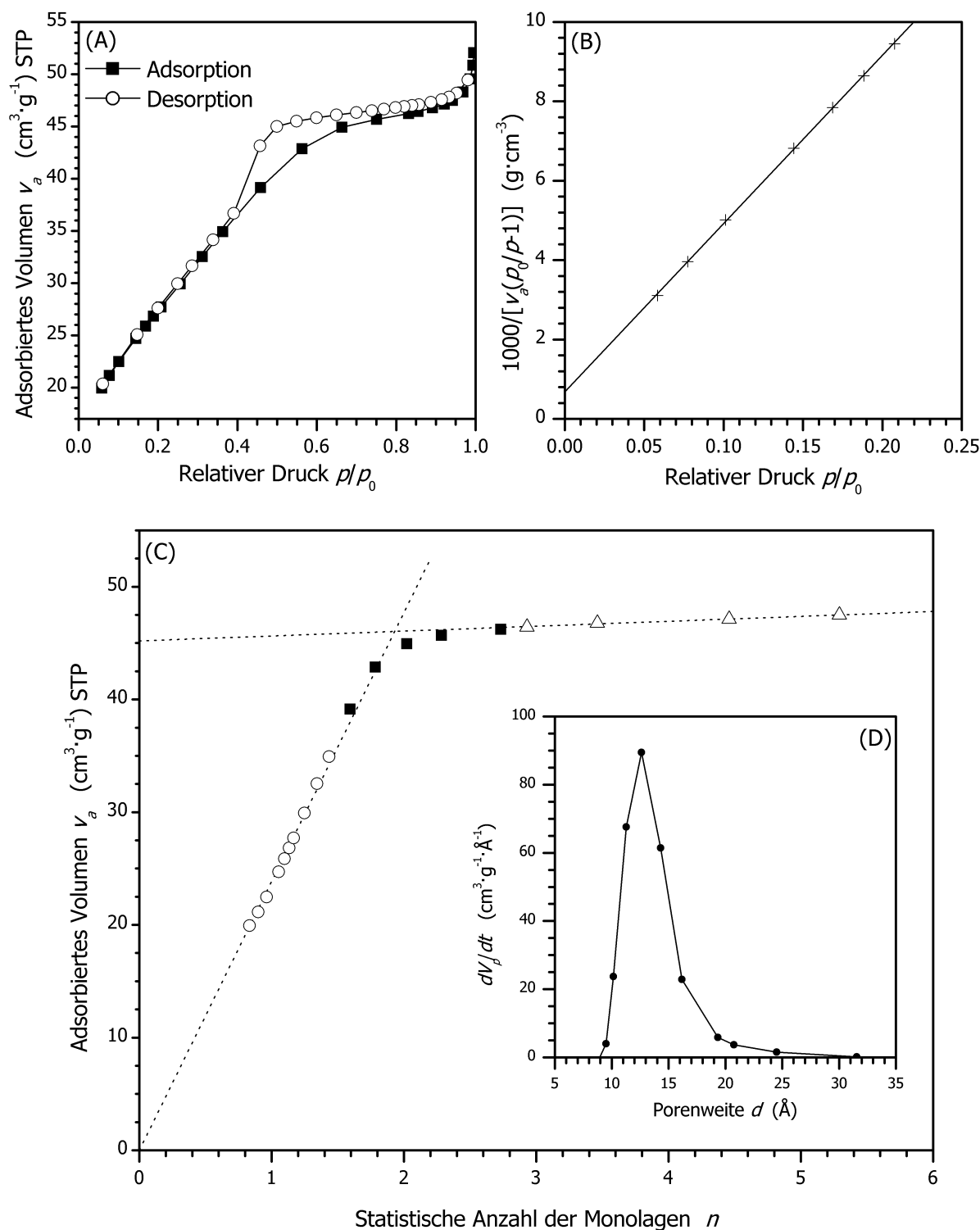


Abbildung 6.2: Adsorption von Stickstoff auf ACF-D bei 77 K. (A) Adsorptions- und Desorptionsisotherme, (B) BET-Plot, (C) n -Plot nach Lecloux und (D) Porenverteilung nach Brunauer.

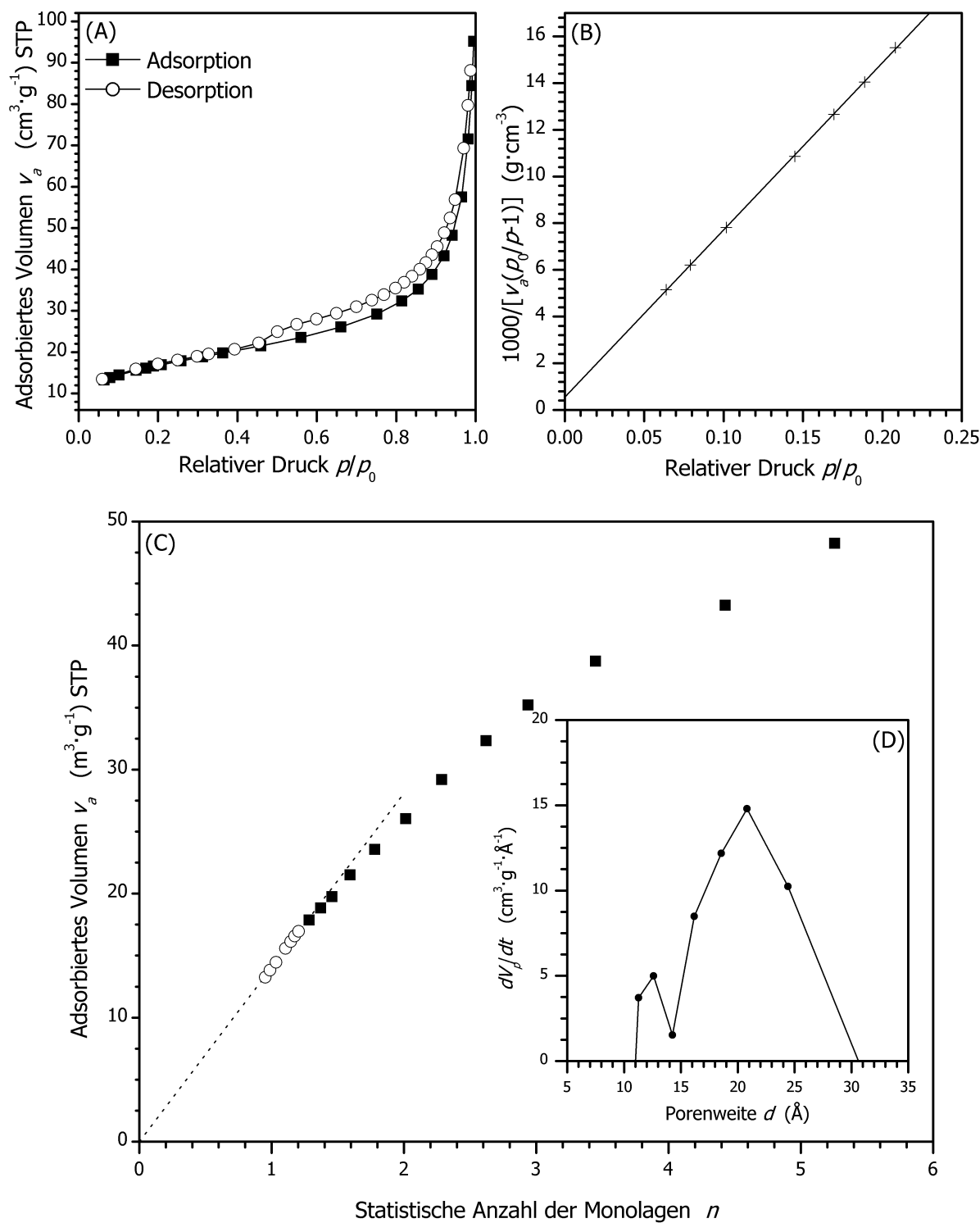


Abbildung 6.3: Adsorption von Stickstoff auf ABF bei 77 K. (A) Adsorptions- und Desorptionsisotherme, (B) BET-Plot, (C) n -Plot nach Lecloux und (D) Porenverteilung nach Brunauer.

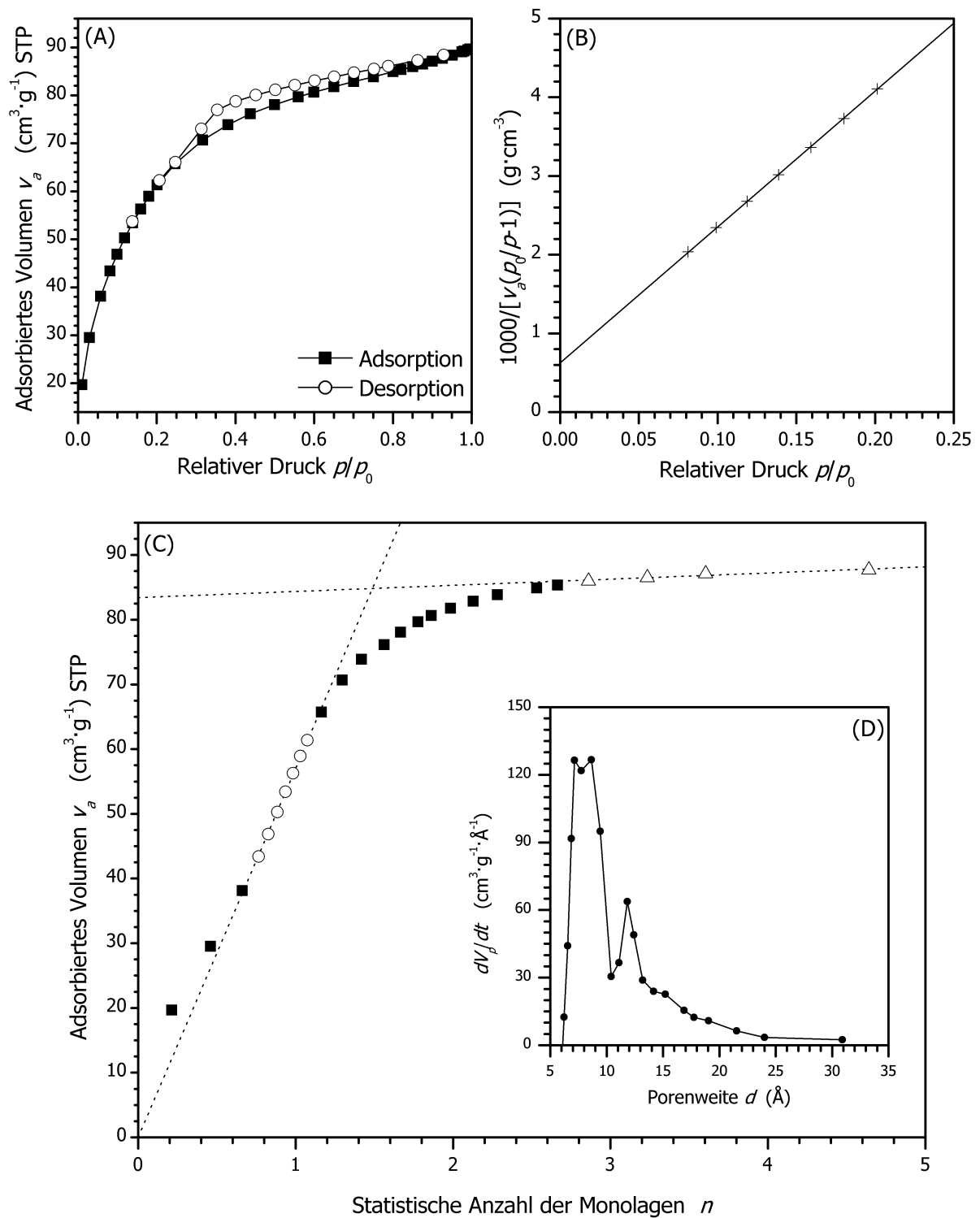


Abbildung 6.4: Adsorption von Argon auf ACF-V bei 77 K. (A) Adsorptions- und Desorptionsisotherme, (B) BET-Plot, (C) n -Plot nach Lecloux und (D) Porenverteilung nach Brunauer.

77 K zurückzuführen, die deutlich unter der Schmelz- und Siedetemperatur des Argons (83 K bzw. 87 K) liegen. Die Poren werden bei hohen relativen Drücken durch festes Argon verschlossen. Eine Ar-Adsorptionsisotherme bei 87 K würde einen ganz ähnlichen Verlauf haben, wie die oben gezeigte N₂-Isotherme bei 77 K. [96]

Das Fehlen eines mehr oder weniger plötzlichen Anstiegs des adsorbierten Volumens in allen Adsorptionsisothermen zwischen relativen Drücken von 0.5 bis 0.9 zeigt, dass es sich bei den untersuchten Proben nicht um mesoporöse Materialien handelt. Es tritt keine Kapillarkondensation auf. Damit ist das Volumen der Poren mit Durchmessern zwischen 20 und 500 Å entweder sehr klein, oder es gibt keine solchen Poren.

6.2.3.2 Diskussion der BET-Ergebnisse

Die BET-Plots aller Proben zeigen für den unteren Druckbereich, in dem noch keine Hysterese auftritt, eine sehr gute Übereinstimmung mit der Regressionsgerade (Abbildungen 6.1B, 6.2B, 6.3B und 6.4B).

Die daraus bestimmten BET-Oberflächen liegen für die ACF-Proben bei etwa 100 bis 200 m² · g⁻¹ (Tabelle 6.1). Diese Werte sind typisch für ACF. Bei Festkörpersynthesen ist es verhältnismäßig schwierig, zwei Proben mit exakt der gleichen Oberflächentextur zu erhalten, das erklärt das Schwanken der Werte.

Interessanterweise ist die ermittelte Oberfläche bei der Adsorption von Argon an ein und derselben Probe um etwa 40% größer als bei der Verwendung von Stickstoff. Da es keinen standardisierten Wert für σ_{Ar} gibt (Gleichung 6.4), können die Ergebnisse geringfügig von einander abweichen. Die hier beobachtete Abweichung ist jedoch viel größer und deutet darauf hin, dass das BET-Modell nur eingeschränkt gültig ist, wie das bei mikroporösen Festkörpern mit Porendurchmessern unter 10 Å beobachtet wird. In diesem Fall ist bereits die Bildung der ersten und zweiten adsorbierten Monolage behindert, und damit kann das Modell prinzipiell nicht mehr angewendet werden.

Wie aus dem *n*-Plot (siehe Diskussion im nächsten Abschnitt) ersichtlich, haben die hier untersuchten Proben Porengrößen im Bereich von 10 bis 25 Å. Damit befinden sie sich gerade an der Grenze der Anwendbarkeit des BET-Modells. Die ermittelten Oberflächen sollten daher eher als grobe Richtwerte dienen. Wäre eine ungehinderte Ausbildung von Multilagen möglich, würden die erhaltenen S_{BET} -Werte für alle Adsorptive unabhängig von deren Molekülgröße und Polarisierbarkeit sehr nahe beieinander liegen. Im Falle von Mikroporen beeinflussen diese beiden Eigenschaften jedoch sehr stark die Ausbildung der Multilagen, und deshalb werden für Stickstoff und Argon so weit voneinander abweichende Werte ermittelt.

Wahrscheinlich ist der zuverlässigste Wert für die Oberfläche derjenige, der aus ABF ermittelt wurde (ca. 60 m² · g⁻¹). Im ABF sind die Porendurchmesser am größten und die Porenvolumina am kleinsten. Damit kommt dieser Festkörper näher an die idealen BET-Bedingungen heran als ACF. Vermutlich ist die wirkliche spezifische Oberfläche des ACF nicht höher als 100 m² · g⁻¹. Die ermittelten numerischen Werte von ca. 150 und 210 m² · g⁻¹ sind Artefakte, die durch den Einfluss der Mikroporen verursacht werden.

6.2.3.3 Auswertung der *n*-Plots

Die großen Ähnlichkeiten in den Adsorptionseigenschaften zwischen den beiden ACF-Proben und deren Ähnlichkeiten und Unterschiede zum ABF werden beim Vergleich der *n*-Plots (Ab-

bildungen 6.1C, 6.2C, 6.3C und 6.4C) deutlich. Dabei können drei Bereiche unterschieden werden:

- (1) Im Bereich zwischen $n \approx 0.8 \dots 1.5$ kann das Adsorbat ungehindert gebildet werden. Das adsorbierte Volumen v_a steigt linear mit n . Lineare Nullpunktsregression wurde für diesen Bereich durchgeführt. Die bei der Regression berücksichtigten Punkte sind mit \bigcirc gekennzeichnet.
- (2) Anschließend gibt es einen Übergangsbereich, in dem die Werte des n -Plots von der Geraden abweichen. Es wird dabei *weniger* adsorbiert als im idealen Fall. Die Adsorbatschicht kann nicht mehr ungehindert ausgebildet werden, weil sich die Schichten in den Poren gegenseitig behindern. Es findet ganz offensichtlich hier keine Kapillarkondensation statt, ansonsten würde der n -Plot sehr deutlich nach *oben* von der Gerade abweichen.
- (3) Im Bereich $n \geq 3$ ist der n -Plot für ACF-V und ACF-D wieder linear. Die Poren sind jetzt vollständig gefüllt und die darüber liegende Adsorbatschicht kann wieder ungehindert gebildet werden. Für diesen Bereich wurde ebenfalls eine lineare Regression durchgeführt, die verwendeten Punkte sind mit \triangle gekennzeichnet. Im Falle des ABF ist der lineare Bereich weniger deutlich ausgeprägt und es wurde auf eine Regression verzichtet.

Die Parameter der Regressionsgeraden sind in Tabelle 6.2 aufgeführt.

Im Falle niedriger n -Werte, ist die Adsorbatschicht deutlich dünner als die lichte Weite der Poren. Damit kann sich die Adsorbatschicht auch auf deren Innenseite problemlos ausbilden und es resultiert eine lineare Beziehung zwischen v_a und n . In diesem Bereich unterscheidet sich das Verhalten der Phasen nicht von dem eines nichtporösen Festkörpers. Der Anstieg der Regressionsgerade (Punkte \bigcirc) ist das Volumen v_m einer Monolage. Die daraus nach Gleichung (6.4) ermittelten spezifischen Oberflächen S_n entsprechen in etwa denen, die auch durch die BET-Methode ermittelt wurden. Das ist auch zu erwarten, da beide Methoden miteinander verwandt sind. [87] Die Diskussion über die Gültigkeit der ermittelten BET-Oberflächen gilt sinngemäß auch hier.

Die Abweichung des n -Plots von der Geraden beginnt bei einem Wert von etwa 1.5, das entspricht einer Schichtdicke t von ungefähr 5 \AA (Gleichung 6.6). Dieses Verhalten deutet darauf hin, dass die Adsorption nicht mehr ungehindert vonstatten geht. Das ist etwa dann der Fall, wenn die Adsorbatdicke die Größenordnung der Hälfte der Porenbreite erreicht. Der n -Plot weicht in Richtung kleinerer Volumina von der Geraden ab, es kommt bei allen hier vermessenen Proben nicht zur Kapillarkondensation. Die Porengröße bewegt sich für ACF in der Größenordnung von etwa 10 \AA .

Tabelle 6.2: Auswertung der n -Plots durch lineare Regression im niederen n -Bereich ($v_a = a_1 n$) und mittleren t -Bereich ($v_a = a_2 n + b_2$). S_n spezifische Oberfläche, S_{ext} externe Oberfläche bei gefüllten Poren, V_p Porenvolumen.

| Festkörper (Adsorptiv) | a_1 (cm^3/g) | S_n (m^2/g) | a_2 (cm^3/g) | b_2 (cm^3/g) | S_{ext} (m^2/g) | V_p (cm^3/g) |
|---------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|---|-------------------------------------|
| ACF-V (N_2) | 35.277 | 154 | 1.0096 | 54.799 | 4.4 | 0.085 |
| ACF-D (N_2) | 23.857 | 104 | 0.4335 | 45.205 | 1.9 | 0.070 |
| ABF (N_2) | 14.045 | 61 | | | ≈ 20 | |
| ACF-V (Ar) | 57.026 | 218 | 0.9511 | 83.426 | 3.6 | 0.106 |

Wenn die Poren vollständig gefüllt sind, ist der n -Plot im Falle von ACF-V und ACF-D wieder linear. Es kommt erneut zu einer ungehinderten Bildung des Adsorbates *über* den gefüllten Poren. Die Steigung ist eine andere als im Bereich niedriger Schichtdicken, da die zur Adsorption zur Verfügung stehende effektive Oberfläche jetzt deutlich geringer ist. Die inneren Oberflächen in den Poren sind für das Adsorbens nicht mehr zugänglich. Die Steigung der Regressionsgerade (Punkte Δ) entspricht jetzt dem einer Monolage $v_{m,\text{ext}}$ über den gefüllten Poren. Die daraus ermittelte Oberfläche S_{ext} ist die sogenannte *externe Oberfläche*. Diese Oberfläche beinhaltet nur Bereiche, die sich nicht in den Poren befinden. Die Werte für S_{ext} sind wesentlich kleiner als diejenigen von S_n und bewegen sich in der Größenordnung von nur wenigen Quadratmetern (Tabelle 6.2).

Extrapoliert man diesen Bereich auf eine Schichtdicke von $n = 0$, das entspricht dem Achsenabschnitt der Regressionsgerade, dann ist das der hypothetische Fall, dass die Poren mit Adsorbat gefüllt sind und der Rest der Oberfläche vollkommen frei ist. Die in diesem Fall adsorbierte Gasmenge lässt sich in das Porenvolumen umrechnen (Tabelle 6.2):

$$V_p = \zeta v_m \quad \text{mit } \zeta = \frac{M}{\varrho(l)} \cdot \frac{p_{\text{std}}}{RT_{\text{std}}} \quad (6.7)$$

Die ermittelten Porenvolumina für ACF sind in Tabelle 6.2 gegeben und liegen zwischen 0.07 und $0.11 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.

Im Falle des ABF tritt kein zweiter derartiger linearer Bereich auf. Der n -Wert am Beginn der Abweichung von der Linearität ist dem der ACF-Proben ähnlich. Deshalb wird auch die Porenweite zu den ACF-Proben ähnlich sein. Das Porenvolumen ist jedoch deutlich kleiner als im ACF. Die Steigung des n -Plots im Bereich von $n \geq 3$ ist hier viel größer als im ACF, damit ist die externe Oberfläche größer. Der exakte Wert lässt sich jedoch aufgrund des Fehlens des linearen Bereiches nicht exakt ermitteln. Eine grobe Abschätzung der Steigung in diesem Bereich ergibt eine externe Oberfläche von ungefähr $20 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Die Porengrößenverteilung von Mikroporen lässt sich nach der MP-Methode von Brunauer aus dem t -Plot ermitteln. [97] Da die hier verwendete n -Methode eine Verallgemeinerung der t -Methode ist, lässt sich das Verfahren erweitern und kann damit auch auf n -Plots angewendet werden. In Verallgemeinerung von Gleichung (6.7) ergibt sich das bei einer Monlagenanzahl n gefüllte Porenvolumen V_p gemäß:

$$V_p = \zeta(v_a - nv_m) = \zeta \left(v_a - n \frac{dv_a}{dn} \right) \quad (6.8)$$

Die statistische Porengrößenverteilung der Mikroporen ist die Ableitung des Porenvolumens nach der Schichtdicke. dV_p/dt ergibt sich aus den Gleichungen (6.6) und (6.8):

$$\frac{dV_p}{dt} = \frac{dV_p}{dn} \cdot \frac{dn}{dt} = -\frac{\zeta n}{t_0} \cdot \frac{d^2 v_a}{dn^2} \quad (6.9)$$

Die Porenweite d ist doppelt so groß, wie die Dicke t der adsorbierten Schicht ($d = 2t_0n$). Die statistische Porengrößenverteilung dV_p/dt in Abhängigkeit von der Porenweite d ist jeweils in einem Einschub im n -Plot dargestellt (Abbildungen 6.1D, 6.2D, 6.3D und 6.4D). Unterhalb einer Porengröße von 10 \AA ist diese Auftragung jedoch nicht mehr physikalisch sinnvoll, da die zugrunde liegenden Modelle zu einfach sind.

Es sollten den Plots deshalb nur qualitative Aussagen entnommen werden: Die Porengrößenverteilung im Falle des ACF hat ein Maximum zwischen etwa 10 bis 15 \AA und hat

nur eine geringe Breite von wenigen Ångström. Die Poren im ABF haben eine etwas größere Porenbreite und ein geringeres Volumen als im ACF, man vergleiche dazu die Skalierungen der Ordinate. Größere Poren treten nicht auf, was auch durch das Fehlen einer Stufe in der Hystereseschleife sichtbar wird.

6.2.4 Zusammenfassung zur Texturanalyse

ACF und ABF sind keine mesoporösen Festkörper. Die Gestalt der Isothermen deutet auf kleine, wahrscheinlich schlitzförmige Poren hin, in denen keine Kapillarkondensation stattfindet. In Übereinstimmung damit ist die Hystereseschleife verhältnismäßig eng. Poren mit Größen zwischen 25 und 500 Å sind nicht vorhanden, es findet keine Kapillarkondensation statt.

Im ACF gibt es kleine Poren mit einer Breite von etwa 10 bis 15 Å und einem Volumen von ungefähr $70 \text{ bis } 100 \text{ nm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Der Großteil der Oberfläche des ACF befindet sich in solchen Poren. Die Porengrößen sind nur über einen relativ schmalen Bereich von wenigen Ångström verteilt. Die Poren im ABF sind etwas größer (15 bis 25 Å) und haben ein viel kleineres Volumen als im ACF.

Bei derart kleinen Poren und dem Fehlen einer deutlich ausgeprägten Hystereseschleife lässt sich die BJH-Methode zur Ermittlung der Porengrößenverteilungen und des kumulativen Porenvolumens nicht anwenden. [98, 99] Dieses inkrementive Verfahren liefert nur im mesoporösen Bereich, in dem merkliche Kapillarkondensation auftritt, brauchbare Resultate und unterschätzt generell das Volumen kleiner Poren. Angewendet auf ACF und ABF würden sich die Fehler bei der Rekursion aufsummieren und am Ende fast 100% erreichen.

Das Vorhandensein der kleinen Poren hat auch Konsequenzen für das BET-Modell. Die ermittelten S_{BET} -Werte von etwa $50 \text{ bis } 200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ sind aufgrund der nur eingeschränkten Gültigkeit des Modells lediglich als Richtwerte für die Größenordnung der Oberfläche der Substanzen anzusehen. Die wirklichen Oberflächen können nur geschätzt werden, sie sind vermutlich nicht größer als $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Die Grenzen der Anwendbarkeit des BET-Modells für diese mikroporösen Festkörper äußert sich auch darin, dass die Auswertung der Isothermen von Argon und Stickstoff an ein und derselben Probe zu recht großen Abweichungen in der ermittelten BET-Oberfläche führt.

Interessant ist der Vergleich mit der ebenfalls sehr stark Lewis-sauren amorphen Phase HS-AlF₃. Dieser Feststoff ist mesoporös mit einem mittleren Porendurchmesser zwischen 60 und 80 Å. [48] Die Adsorptionsisotherme zeigt einen Verlauf, der typisch für mesoporöse Festkörper ist und sich sehr von den hier untersuchten Phasen unterscheidet. Die Hystereseschleife ist sehr ausgeprägt und weist auf eine große Anzahl zylinderförmiger Poren hin. Die ermittelten BET-Oberflächen liegen im Bereich $200 \text{ bis } 300 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Dieser Festkörper hat trotz seiner chemischen und katalytischen Ähnlichkeit zu ACF und ABF eine vollkommen andere poröse Struktur.

6.3 Charakterisierung der reaktiven Zentren

6.3.1 Allgemeines

Die Charakterisierung der reaktiven Zentren an der Oberfläche eines Lewis-sauren Festkörpers ist wichtig für das Verständnis der heterogenen Katalyse. Das katalytische Verhalten

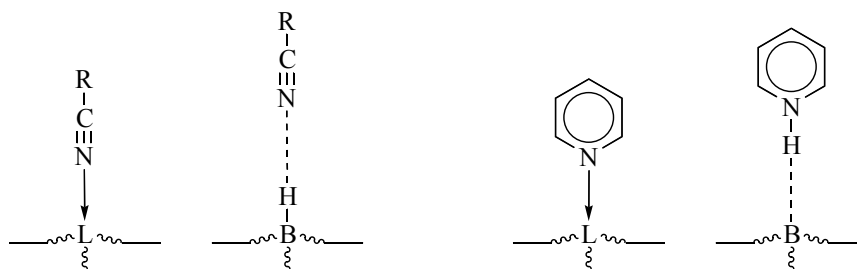


Abbildung 6.5: Schematische Darstellung der Wechselwirkung von Nitrilen (schwach basisch) und Pyridin (stark basisch) mit sauren Zentren an der Festkörperoberfläche. L \sim Lewis-saures Zentrum, B–H \sim Brønsted-saures Zentrum.

von ACF und ABF zeigt, dass es an der Oberfläche der Festkörper Lewis-saure Zentren geben muss. Die relative Säurestärke dieser Zentren kann durch Wechselwirkung mit einer Lewis-Base bestimmt werden. Ein basisches Sondenmolekül wechselwirkt um so stärker mit der Katalysatoroberfläche, je größer die Acidität der Lewis-sauren Zentren ist.

Bei der Koordination an ein Lewis-saures Zentrum verändert sich die elektronische Struktur des basischen Sondenmoleküls. Eine sehr leistungsfähige Methode zur quantitativen Detektion solcher Veränderungen ist die IR-Spektroskopie. [88] Die beobachtete Wellenzahl $\tilde{\nu}$ einer Bande im IR-Spektrum wird durch die Kraftkonstante f und die reduzierte Masse m_r der zugehörigen Normalschwingung festgelegt.

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{f}{m_r}} \quad (c \sim \text{Lichtgeschwindigkeit}) \quad (6.10)$$

Bei der Chemisorption am Festkörper verändern sich die Kraftkonstanten der Schwingungen im Sondenmolekül, während die reduzierten Massen sich nur sehr wenig ändern. Die Größe der Änderung gibt Auskunft über die Vorgänge bei der Sorption.

Im Idealfall sollten auf diese Art und Weise adsorbierte Moleküle der an der katalytischen Reaktion beteiligten Spezies untersucht werden, was in diesem Fall jedoch auf Schwierigkeiten stößt. Zum Einen gibt es eine Vielzahl an Reaktionen, die durch ACF und ABF katalysiert werden. Die Auswahl einer Reaktion wäre in diesem Fall willkürlich und würde keine Verallgemeinerung erlauben. Zum Anderen sollten aus Gründen der besseren Vergleichbarkeit der Ergebnisse mit anderen Lewis-sauren Katalysatoren standardisierte Sondenmoleküle gewählt werden. In dieser Arbeit wurden als Sondenmoleküle Pyridin und Nitrile verwendet. Die Modelle der adsorbierten Spezies sind vereinfacht in Abbildung 6.5 dargestellt.

Zur Klassifizierung der Basestärke des Sondenmoleküls kann dessen Protonenaffinität (PA) dienen. Die Protonenaffinität der meisten Moleküle bewegt sich in Größenordnungen

Tabelle 6.3: Tabelle

| Molekül | ΔPA | Molekül | ΔPA |
|--------------|-------------|---------------|-------------|
| Triethylamin | 92.8 | Pivalonitril* | 51.8 |
| Pyridin | 80.1 | Acetonitril | 44.3 |
| Ammoniak | 61.6 | Nitromethan | 38.4 |
| Diethylether | 56.2 | Dimethylether | 30.0 |
| Benzonitril | 52.0 | Wasser | 23.1 |

alle Daten aus Ref. [100]

zwischen 500 und 1000 kJ · mol⁻¹. Zur besseren Handhabbarkeit der Zahlenwerte wird die Protonenaffinität relativ zu CO in kcal · mol⁻¹ benutzt. Die Δ PA-Werte einiger wichtiger Sondenmoleküle sind in Tabelle 6.3 gegeben.

Bei einem schwach basischen Sondenmolekül wird die Stärke der Wechselwirkung vorwiegend durch die Acidität des Festkörpers bestimmt. Solche Sondenmoleküle eignen sich sehr gut dafür, zwischen Lewis-sauren Zentren verschiedener Stärke zu differenzieren. Sie gehen jedoch kaum Wechselwirkungen mit Brøsted-sauren Zentren ein.

Stark basische Sondenmoleküle wechselwirken stark sowohl mit schwachen wie auch starken Lewis-sauren Zentren auf der Festkörperoberfläche. Sie gehen ebenfalls starke Wechselwirkungen mit Brønsted-sauren Zentren ein und sind gut dafür geeignet, zwischen beiden Typen von Acidität zu unterscheiden.

Nitrile sind relativ schwache Basen. Sie wechselwirken über das freie Elektronenpaar des Stickstoffs mit Lewis-sauren Zentren (Abbildung 6.5), wobei sich die Kraftkonstante der CN-Bindung erhöht. Die Bande der CN-Streckschwingung, die im Bereich zwischen 2200 und 2300 cm⁻¹ liegt, verschiebt sich dabei zu höheren Wellenzahlen um etwa 30 bis 60 cm⁻¹. Die Verwendung von Nitrilen ist unter anderem deshalb sehr vorteilhaft, weil die überwiegende Mehrzahl aller Festkörper keine Schwingungsbanden in diesem Bereich aufweist und die Detektion der Banden sehr einfach möglich ist.

Acetonitril CH₃CN als einfachstes Nitril wäre zwar prinzipiell ein geeignetes Sondenmolekül, die genaue Zuordnung der ν CN-Schwingungsfrequenz bereitet jedoch Probleme. Diese Schwingung steht in Fermi-Resonanz mit der Kombinationsschwingung $\delta_s\text{CH}_3 + \nu\text{CC}$, wodurch im Spektrum ein Duplett beobachtet wird (Tabelle 6.4). Es wurde gezeigt, dass das einfache Ablesen der reinen ν CN-Schwingungsfrequenz aus diesen Spektren prinzipiell nicht möglich ist, sondern nur mit rechnerischem Aufwand erreicht werden kann. [101] Aus diesem Grunde müssen viele ältere Daten revidiert werden und sollten nicht zur Interpretation herangezogen werden. Die Verwendung von deuteriertem Acetonitril CD₃CN umgeht dieses Problem, da keine Fermi-Resonanz auftritt.

Enthält der Festkörper zusätzlich basische Zentren, dann kann adsorbiertes Acetonitril sich chemisch verändern. Dieses Problem tritt nicht auf, wenn Nitrile ohne α -Wasserstoffatom verwendet werden. Geeignet dafür sind Pivalonitril (*tert*-Butylcyanid) und Benzonitril, diese Moleküle sind jedoch stärker basisch als Acetonitril. In diesen Molekülen tritt ebenfalls keine Fermi-Resonanz auf.

Tabelle 6.4: Beobachtete Wellenzahlen (in cm⁻¹) in den IR-Spektren von gasförmigem Acetonitril und deren Zuordnung zu den Normalschwingungen der Symmetrie C_{3v} . (*) Fermi-Resonanz mit $\nu_3 + \nu_4$, (‡) ermittelt aus $2\nu_8$.

| Mode | Rasse | Zuordnung | CH ₃ CN | CD ₃ CN |
|---------|-------|--------------------------|--------------------|--------------------|
| ν_1 | A_1 | $\nu_s\text{CH}_3$ | 2956 | 2127 |
| ν_2 | A_1 | νCN | 2278/2255* | 2268 |
| ν_3 | A_1 | $\delta_s\text{CH}_3$ | ≈1450 | ≈1060 |
| ν_4 | A_1 | νCC | 921 | 831 |
| ν_5 | E | $\nu_{as}\text{CH}_3$ | 3010 | 2071 |
| ν_6 | E | $\delta_{as}\text{CH}_3$ | ≈1400 | ≈1000 |
| ν_7 | E | ρCH_3 | 1050 | – |
| ν_8 | E | δCCN | 457‡ | 330‡ |

alle Daten aus Ref. [100]

Tabelle 6.5: IR-aktive Banden von Pyridin im Bereich zwischen 1300 und 1800 cm^{-1} . L–Py \sim Pyridin gebunden an Lewis-saures Zentrum, B–Py \sim Pyridiniumion gebildet an Brønsted-saurem Zentrum. Normalschwingungen nach C_{2v} .

| Mode | Rasse | Py _(l) | Py _(g) | L–Py | B–Py |
|-------------|-------|-------------------|-------------------|----------------|----------------|
| ν_{19b} | B_2 | 1435 | 1438 | ≈ 1450 | ≈ 1540 |
| ν_{19a} | A_1 | 1482 | 1492 | ≈ 1490 | ≈ 1490 |
| ν_{8b} | B_2 | 1570 | 1570 | ≈ 1580 | ≈ 1580 |
| ν_{8a} | A_1 | 1581 | 1586 | ≈ 1620 | ≈ 1640 |

Pyridin ist ein verhältnismäßig stark basisches Molekül. Es wechselwirkt stark mit Lewis-sauren Zentren verschiedener Stärke und bildet mit Brønsted-sauren Zentren Pyridiniumionen. Die Wechselwirkung führt zu einer Veränderung der Kraftkonstanten der Ringschwingungen des Pyridins (siehe Tabelle 6.5). [102] Insbesondere die Wellenzahlen der Schwingungen ν_{8a} und ν_{19b} werden bei der Koordination des Pyridins an Lewis-Säuren zu höheren Wellenzahlen hin verschoben. Die Verschiebung ist um so höher, je stärker die Lewis-Säure ist. Beim Vorhandensein von Brønsted-sauren Zentren bilden sich Pyridiniumionen, die auf Grund der charakteristischen Banden bei 1540 und 1640 cm^{-1} identifiziert werden können.

Eine zweite Möglichkeit, die Stärke der Wechselwirkung zwischen dem sauren Festkörper und dem basischen Sondenmolekül zu bestimmen, ist die Temperatur-programmierte Desorption (TPD). Der mit einem basischen Sondenmolekül beladene Festkörper wird erhitzt. Das Sondenmolekül wird dadurch wieder desorbiert. Die Desorption tritt bei um so höheren Temperaturen auf, je stärker das Sondenmolekül an den Festkörper gebunden ist. Ein Nachteil der Methode besteht jedoch darin, dass die Sondenmoleküle bei hohen Desorptionstemperaturen chemische Veränderungen eingehen können und dass es bei hohen Temperaturen zu strukturellen Veränderungen im Festkörper kommen kann.

Die Menge an desorbierten Spezies wurde in dieser Arbeit quantitativ durch IR-Spektroskopie bestimmt. Diese Methode erlaubt es gleichzeitig, eventuelle Zersetzungsprodukte anhand ihrer charakteristischen Bandenlagen zu identifizieren. Als basisches Sondenmolekül wurde Ammoniak verwendet.

6.3.2 Messungen

Die Photoakustik-IR-Spektren von ACF und ABF, die mit Acetonitril- d^3 , Pivalonitril und Pyridin beladen wurden, sind in Abbildung 6.6 gezeigt. Die Vorschrift zur Probenpräparation ist in Abschnitt 10.3.2 aufgeführt. Acetonitril- d^3 wurde bei 150°C adsorbiert, *tert*-Butylcyanid bei 250°C und Pyridin ebenfalls bei 150°C.

Die Spektren des adsorbierten CD_3CN zeigen zwei Banden im Bereich der CN-Streckschwingung bei 2336 und 2275 cm^{-1} und eine Bande der CD_3 -Streckschwingung bei 2112 cm^{-1} . Bei einer Adsorptionstemperatur von 250°C wurde kein Unterschied zu den hier gezeigten Spektren festgestellt.

Das Spektrum von $^t\text{BuCN}$ auf ACF zeigt ebenfalls zwei Banden im Bereich der CN-Streckschwingung bei 2310 und 2235 cm^{-1} , bei der Adsorption auf ABF ist letztere nur sehr schwach ausgeprägt.

Die Spektren des adsorbierten Pyridins auf ACF und ABF zeigen im Bereich zwischen 1400 und 1700 cm^{-1} die typischen Ringschwingungen ν_{8a} , ν_{8b} , ν_{19a} und ν_{19b} des Pyridins.

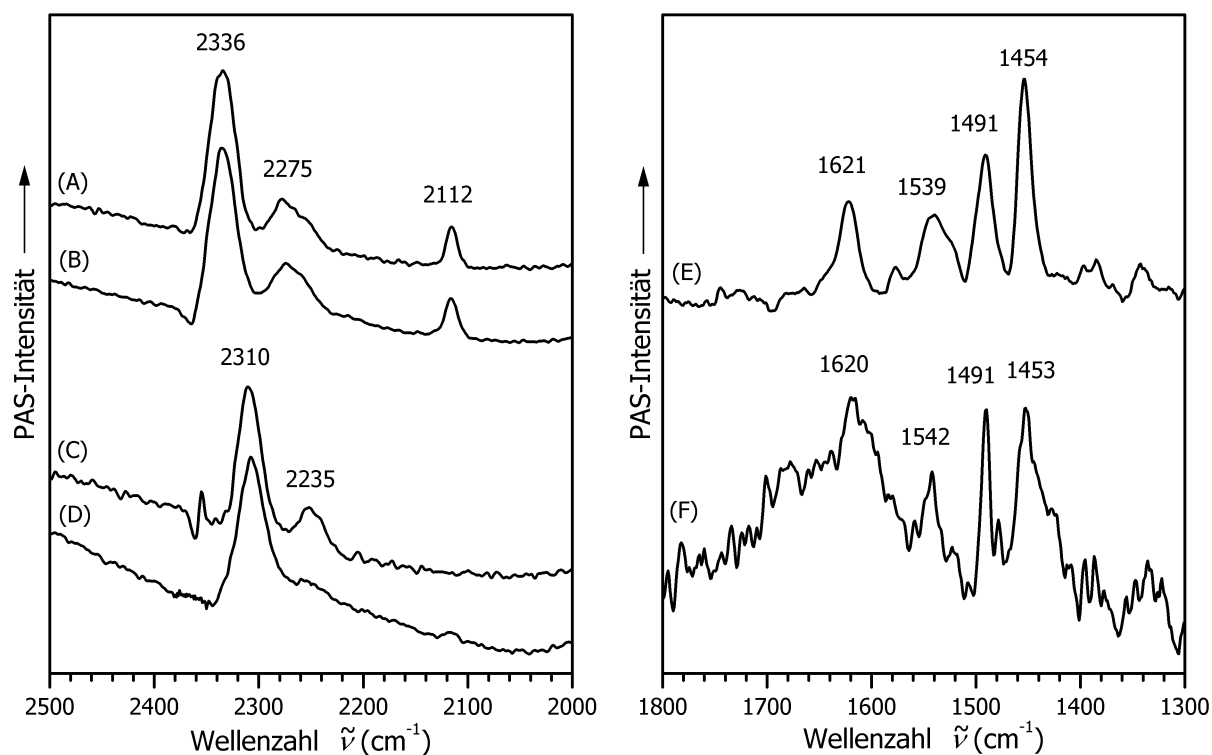


Abbildung 6.6: Photoakustik-FTIR-Spektren von adsorbierten Nitrilen (links) und Pyridin (rechts). (A) CD_3CN auf ACF, 150°C, (B) CD_3CN auf ABF, 150°C, (C) $t\text{BuCN}$ auf ACF, 250°C, (D) $t\text{BuCN}$ auf ABF, 250°C, (E) Pyridin auf ACF, 150°C, (F) Pyridin auf ABF, 150°C.

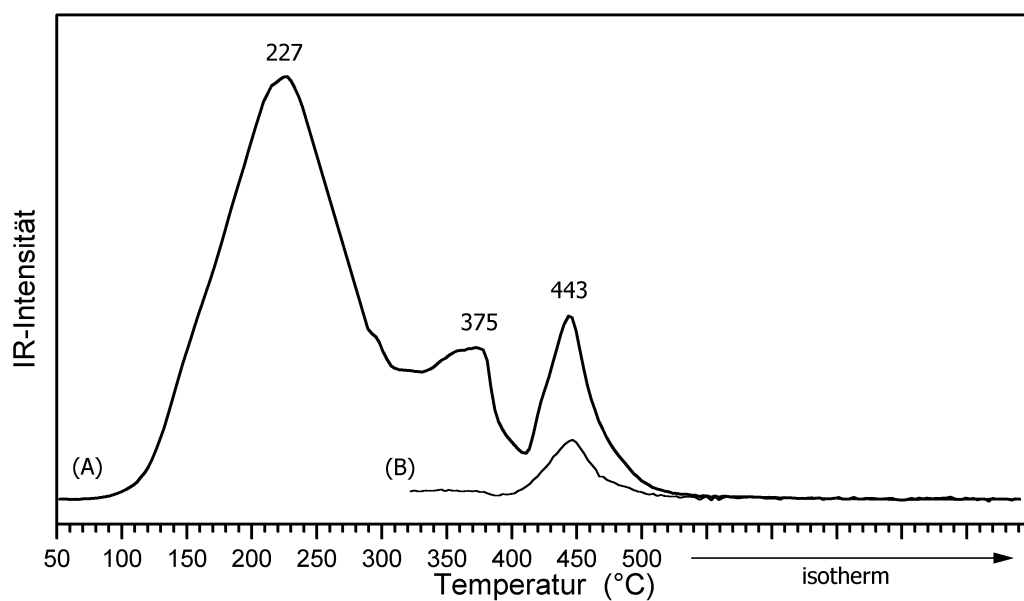


Abbildung 6.7: (A) TPD-Profil von Ammoniak auf ACF, (B) während der TDP freigesetztes CF_4 .

Die TPD-Kurve von Ammoniak auf ACF ist in Abbildung 6.7 gezeigt. Die Präparation der Proben ist in Abschnitt 10.3.3 beschrieben. Die Menge an desorbiertem Ammoniak wurde durch Integration der Bande der NH_3 -Deformationsschwingung bei 930 cm^{-1} im IR-Absorptionsspektrum bestimmt. Zusätzlich wurde die Bildung von CF_4 beobachtet, dessen Menge wurde durch Integration der Bande bei 1282 cm^{-1} ermittelt. Die Menge an desorbiertem Ammoniak betrug $1.36\text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$.

6.3.3 Auswertung und Vergleich

6.3.3.1 Adsorbierte Nitrile

Die beobachteten Banden im Wellenzahlbereich zwischen 2230 und 2350 cm^{-1} können eindeutig den CN-Streckschwingungen der Nitrile zugeordnet werden. Die bei jeweils höheren Wellenzahlen auftretende Bande (2336 bei CD_3CN , 2310 bei $^t\text{BuCN}$) wird durch Nitrile hervorgerufen, die an Lewis-sauren Zentren gebunden sind (Abbildung 6.5). Die beobachtete Blauverschiebung der Wellenzahl von über 60 cm^{-1} bei beiden Nitrilen ist sehr groß.

Die Bande des adsorbierten CD_3CN bei 2275 cm^{-1} ist auf Spezies zurückzuführen, die sehr schwach gebunden sind. Derartige Banden können durch Physisorption des Nitrils hervorgerufen werden, oder durch Moleküle, die über Wasserstoffbrücken mit Brønsted-sauren Zentren wechselwirken (siehe Abbildung 6.5). [101] Die Menge der schwach adsorbierten Spezies ist relativ gering. Wird die Temperatur, bei der adsorbiert wird, sukzessive von 150°C auf 350°C erhöht, dann nimmt die Intensität dieser Bande im Verhältnis zur Bande bei 2336 cm^{-1} ab.

Bei der Adsorption von CD_3CN tritt stets eine kleine Bande bei 2112 cm^{-1} auf, die auf CD_3 -Streckschwingungen zurückzuführen ist. Polarisationsuntersuchungen im Raman-Spektrum zeigen, dass es sich um die Schwingung ν_1 ($\nu_s\text{CD}_3$) handelt, die gegenüber dem freien Molekül zu etwas niedrigeren Bandenlagen verschoben ist. [103]

Die Bande des adsorbierten $^t\text{BuCN}$ bei 2235 cm^{-1} ist gegenüber dem gasförmigen Molekül zu niedrigeren Wellenzahlen hin verschoben. Das deutet darauf hin, dass es sich um physisorbiertes Nitril handelt. Durch Wechselwirkung der Nitrilmoleküle untereinander wird die Wellenzahl erniedrigt. Dieser Effekt wird beim Vergleich der Wellenzahlen der CN-Streckschwingungen von gasförmigem (2248) und flüssigem (2238) $^t\text{BuCN}$ sehr deutlich.

Tabelle 6.6: Vergleich der Wellenzahlen der CN-Streckschwingungen adsorbierter Nitrile auf verschiedenen Lewis-sauren Aluminiumverbindungen. Frequenzen der freien Nitrile: $\text{CD}_3\text{CN}_{(\text{g})}$ 2268 , $^t\text{BuCN}_{(\text{g})}$ 2248

| Stoff | CD_3CN | | $^t\text{BuCN}$ | | Quelle |
|--------------------------------|------------------------|---------------------|-----------------|---------------------|-----------------|
| | $\tilde{\nu}$ | $\Delta\tilde{\nu}$ | $\tilde{\nu}$ | $\Delta\tilde{\nu}$ | |
| $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ | 2325–2315 | | 2292 | 44 | [104, 105, 106] |
| $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ | | | 2292 | 44 | [104] |
| $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ | 2315 | 47 | 2296 | 48 | [101] |
| $\text{Mg-Al}_2\text{O}_3$ | | | 2280 | 32 | [104] |
| $\text{F-Al}_2\text{O}_3$ | | | 2301 | 53 | [104] |
| Silica-Alumina | 2330 | 62 | 2292 | 44 | [104, 107] |
| ACF | 2336 | 68 | 2310 | 62 | diese Arbeit |
| ABF | 2336 | 68 | 2310 | 62 | diese Arbeit |

In Tabelle 6.6 sind die beobachteten Wellenzahlen an anderen Lewis-sauren Aluminiumverbindungen aufgeführt. Die Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}$ der νCN -Wellenzahl ist relativ zu den gasförmigen Nitrilen angegeben. In der Literatur wird oft die Verschiebung gegenüber den Flüssigkeitsspektren angegeben, die um etwa 10 cm^{-1} größer ist. An Lewis-sauren Zentren adsorbierte Nitrilmoleküle entsprechen jedoch eher dem Modell gasförmiger Spezies, die nur schwache Wechselwirkungen untereinander eingehen. Aus diesem Grund ist der hier verwendete $\Delta\tilde{\nu}$ -Wert eine bessere Beschreibung der Wechselwirkung.

Die beobachteten Verschiebungen der Banden an ACF und ABF sind die höchsten, die jemals bei der Adsorption an Lewis-sauren Aluminium-Zentren beobachtet wurden. Es kann davon ausgegangen werden, dass bei Nitrilen, die an gleichartige Atome (Aluminium) an der Festkörperoberfläche gebunden sind, die Schwingungskopplung zwischen Nitril und Festkörper nur schwach ist und für alle Festkörper in etwa gleichem Maße stattfindet. Deshalb ist die reduzierte Masse der an Aluminiumzentren adsorbierten Nitrile in etwa gleich. Die Verschiebung der Wellenzahl $\Delta\tilde{\nu}$ wird vorwiegend durch die Veränderung der Kraftkonstante f verursacht (Gleichung 6.10) und ist damit ein direktes Maß für die Stärke der Wechselwirkung zwischen Sondenmolekül und Festkörper.

Die Messungen beider Nitrile zeigen, dass ACF und ABF sehr stark Lewis-saure Zentren auf der Festkörperoberfläche haben. Sie sind die stärksten heterogenen Lewis-sauren Aluminiumverbindungen, die bisher bekannt sind. Wenn die Wechselwirkung des Nitrils mit der Base ausschließlich durch elektronische Faktoren beeinflusst wird, dann sollte $^t\text{BuCN}$ aufgrund seiner höheren Basizität stärker wechselwirken als CD_3CN und eine größere Bandenverschiebung zeigen. Das wurde z.B. im Falle des $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ beobachtet. [101] der Effekt ist jedoch nur klein und hängt außerdem von der Wahl der genauen Bezugsfrequenz ab. Für ACF und ABF ist die Verschiebung der Wellenzahlen der CN-Streckschwingung im Falle des $^t\text{BuCN}$ kleiner. Das deutet darauf hin, dass noch weitere Effekte eine Rolle spielen, die wahrscheinlich sterischer Natur sind. Die Lewis-sauren Zentren sind für $^t\text{BuCN}$ etwas schwerer zugänglich als für CD_3CN , und damit ist die Wechselwirkung mit ersterem etwas schwächer.

Ein Vergleich mit wohldefinierten molekularen Spezies wäre naheliegend, ist jedoch nicht so ohne weiteres möglich. Bei der Komplexbildung zwischen molekularen Lewis-Säuren und Nitrilen verändern sich neben den Kraftkonstanten die reduzierten Massen auf Grund von Schwingungskopplung um viel größere Werte als bei der Koordination an einen Festkörper (siehe Gleichung (6.10)). Deshalb sind die beobachteten Verschiebungen der Wellenzahl nicht vorwiegend durch die Stärke der Säure-Base-Wechselwirkung bestimmt und können lediglich als Richtwerte dienen. So suggeriert ein Vergleich der hier beobachteten νCN -Wellenzahlen mit dem molekularen Komplex $\text{SbF}_5 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (νCN 2324, [108]), dass die Lewis-Acidität von SbF_5 in der Größenordnung derjenigen von Aluminiumoxiden liegt und deutlich kleiner als die von ACF und ABF ist. Die verhältnismäßig geringe Verschiebung in der Wellenzahl beim SbF_5 -Komplex kommt jedoch durch die Erniedrigung der reduzierten Masse aufgrund der signifikanten Beteiligung des schweren Antimonatoms an der Normalschwingung zustande.

6.3.3.2 Adsorbiertes Pyridin

Die IR-Spektren im Bereich von 1300 bis 1800 cm^{-1} von Pyridin, das auf ACF bzw. ABF adsorbiert wurde, zeigen vier starke Banden bei etwa 1455 , 1490 , 1540 und 1620 cm^{-1} . Die Zuordnung der in diesem Bereich auftretenden Banden ist in Tabelle 6.5 gezeigt.

Die beobachteten Banden können zwei verschiedenen Arten an adsorbiertem Pyridin zugeordnet werden: sowohl Lewis-sauer gebundenem als auch Brønsted-sauer gebundenem.

Die Bande bei etwa 1490 cm^{-1} wird bei allen Pyridinspezies beobachtet und durch die Adsorption nur wenig beeinflusst.

Die Banden bei 1454 und 1621 cm^{-1} (ν_{19b} und ν_{8a}) werden durch Pyridin verursacht, das koordinativ an Lewis-saure Zentren gebunden ist. Sie sind gegenüber dem freien Pyridin zu höheren Werten hin verschoben. Die beobachteten Verschiebungen der Wellenzahlen sind verhältnismäßig hoch, wie sie auch an $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ [104] und mit CHClF_2 aktiviertem $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [109] beobachtet wurden. Allerdings ist bei sehr stark Lewis-sauren Zentren eine Klassifizierung der Acidität aus den Banden des adsorbierten Pyridins kaum möglich, da aufgrund der starken Basisizität ein nivellierender Effekt eintritt.

Die Bande bei etwa 1540 cm^{-1} wird durch die ν_{19b} -Schwingung von Pyridiniumionen hervorgerufen, die an der Festkörperoberfläche adsorbiert sind. Diese Ionen können sich nur im Kontakt von Pyridin mit Brønsted-sauren Zentren gebildet haben. Allerdings wird die erwartete Bande der ν_{8a} -Schwingung bei 1640 cm^{-1} nicht beobachtet. Diese ist entweder zu klein, oder sie ist so breit, dass sie von den anderen Banden überlagert wird. Die Menge an gebildeten Pyridiniumionen ist sicherlich gering, so dass die ν_{8a} -Bande überlagert ist.

Das Auftreten von Brønsted-sauren Zentren auf ACF und ABF ist sehr überraschend, da beide Verbindungen nominell keinerlei Wasserstoff enthalten. Bei der Probenpräparation für die Photoakustikspektroskopie kann ein kurzer Luftkontakt jedoch nicht ausgeschlossen werden. Ein Einschleusen der PAS-Zelle in eine Glovebox ist wegen der Empfindlichkeit des darin vorhandenen Kohlemikrophons nicht möglich. Es werden bei der Präparation Spuren von Wasser adsorbiert, die entweder beim Kontakt mit Pyridin direkt als Brønsted-saure Zentren wirken oder HCl bzw. HBr durch Hydrolyse aus dem ACF bzw. ABF freisetzen.

Zum Test wurde eine Probe ACF ebenfalls für einige Sekunden der Luft ausgesetzt und anschließend die katalytische Aktivität der Isomerisierung von BCF 216baB2 bestimmt (siehe Abschnitt 3.1.3). Die katalytische Aktivität dieser Probe war genauso hoch, wie die einer unter völligem Luftausschluss gehandhabten ACF-Probe. Das heißt, dass durch einen kurzzeitigen (!) Kontakt mit Luftfeuchtigkeit die Oberflächenacidität von ACF nicht grundsätzlich verändert wird.

6.3.3.3 TDP von Ammoniak

Das TPD-Profil von Ammoniak auf ACF (Abbildung 6.7) zeigt ein etwas differenzierteres Bild und bestätigt die hohe Lewis-Acidität des ACF. Im Bereich von 100 bis etwa 330°C wird der an relativ schwachen Zentren gebundene Ammoniak desorbiert, das Maximum liegt bei etwa 230°C , die desorbierte Menge entspricht etwa 70% der Gesamtmenge an Ammoniak. Danach steigt die Menge an Ammoniak wieder etwas an, erreicht ein lokales Maximum bei 375°C und fällt anschließend bis zu einer Temperatur von 410°C stark ab. Zu diesem Zeitpunkt sind etwa 85% des Ammoniaks desorbiert.

Bei etwa 410°C zersetzt sich das ACF. Nun wird der gesamte restliche Ammoniak, das sind etwa 15% der Gesamtmenge, plötzlich und vollständig desorbiert. Die Zersetzung wird des ACF eindeutig durch die Bildung von CF_4 angezeigt, das auch beim Erhitzen von ACF ohne Ammoniak beobachtet wird (siehe Abschnitt 5.3.3).

Die bei der Zersetzung gebildeten Phasen haben offenbar keine so stark Lewis-sauren Zentren mehr, die Ammoniak bei Temperaturen von über 450°C noch adsorbieren können. Das steht im Einklang mit der Beobachtung, dass an $\beta\text{-AlF}_3$ adsorbierter Ammoniak bei etwa 460°C vollständig desorbiert wurde. [109]

Die Tatsache, dass beim Beginn der Zersetzung des ACF bei etwa 400°C noch 15% des Ammoniaks adsorbiert sind, spricht dafür, dass zumindest dieser Ammoniak an ganz

außergewöhnlich starken Zentren adsorbiert ist. Durch die Zersetzung des ACF kann die genaue Stärke der Lewis-sauren Zentren mit dieser Methode nicht bestimmt werden. Es wird jedoch sehr deutlich die Existenz einzigartiger, sehr stark Lewis-saurer Zentren bewiesen, wie sie bei Aluminiumoxiden, modifizierten Aluminiumoxiden und Aluminiumfluoriden bisher nicht beobachtet wurden. Durch Integration des TPD-Profiles kann die Menge der Zentren mit etwa $0.2 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ bestimmt werden.

6.3.4 Zusammenfassung zu den reaktiven Zentren

Alle Untersuchungen mittels Adsorption basischer Sondenmoleküle auf ACF und ABF zeigen, dass es extrem starke Lewis-saure Zentren auf den Oberflächen dieser Festkörper geben muss.

Die beobachteten Verschiebungen der Bandenlagen der CN-Streckschwingung in den IR-Spektren von adsorbiertem Deuteroacetonitril und Pivalonitril von 68 bzw. 62 cm^{-1} gegenüber den freien Nitrilen sind größer als bei allen bisher bekannten Aluminiumverbindungen, die als heterogene Katalysatoren eingesetzt werden.

Die Banden in den IR-Spektren von adsorbiertem Pyridin zeigen ebenfalls für Lewis-Säuren charakteristische Verschiebungen. Darüber hinaus werden eindeutig Brønsted-Zentren nachgewiesen. Diese entstehen beim sehr kurzen Kontakt (einige Sekunden) der Proben mit der Luft bei der Präparation der Proben für die Photoakustik-Spektroskopie. Höchstwahrscheinlich werden sehr geringe Mengen Halogenwasserstoff gebildet. Diese sind ausreichend, um nachweisbare Mengen an Pyridiniumionen zu bilden. Die katalytische Aktivität von ACF wird jedoch durch einen *einmaligen* Luftkontakt von wenigen Sekunden nicht messbar beeinflusst.

Die temperaturprogrammierte Desorption von Ammoniak auf ACF zeigt das Vorhandensein sehr stark sauren Zentren an. Eine genaue Quantifizierung der Stärke ist jedoch nicht möglich, da der Festkörper sich beim Erhitzen bei etwa 400°C zersetzt und dabei die gesamte Menge der an den sehr stark Lewis-sauren Zentren adsorbiertem Ammoniak (15% der Gesamtmenge, ca. $0.2 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$) auf einmal freigesetzt wird.

6.4 Adsorption von Phenoxylradikalen

6.4.1 Motivation

Durch ESR-Spektroskopie wurden radikalische Spezies im ACF nachgewiesen (siehe dazu Kapitel 4.5). Zur weiteren Charakterisierung ihrer Natur wurde ACF mit einem sterisch gehinderten Phenol versetzt, das als Elektronendonator wirkt und Aufschluss über die oxidativen Eigenschaften des ACF geben sollte.

In der Tat bildet sich beim Kontakt von ACF mit 2,6-Di(*tert*-butyl)-4-methylphenol (DBPC) ein entsprechendes Phenoxylradikal, das ESR-spektroskopisch nachgewiesen werden kann. Im Zuge der weiteren Untersuchungen stellte sich jedoch heraus, dass ABF ein ganz ähnliches Verhalten zeigt, obwohl es keine radikalischen Spezies wie ACF enthält. Damit war klar, dass die Phenoxylradikale nicht primär durch die Radikale im ACF generiert wurden.

Die entstehenden Phenoxylradikale werden an der Lewis-sauren Festkörperoberfläche adsorbiert, was an den typischen Veränderungen im ESR-Spektrum zu erkennen ist. Damit können diese Radikale als spezifische Sondenmoleküle angesehen werden. Die ESR-spektroskopische Charakterisierung paramagnetischer Sondenmoleküle zur Charakterisie-

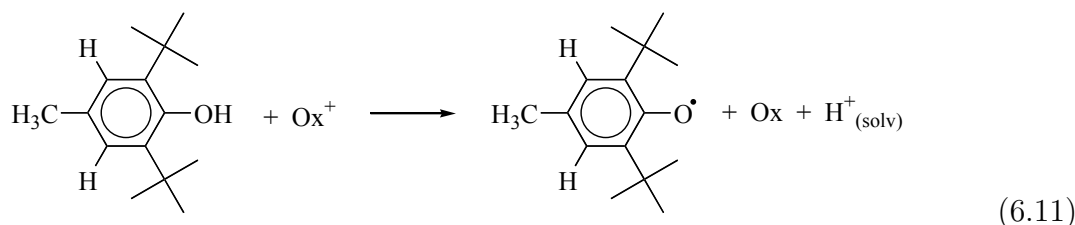
rung von Lewis-sauren Zentren auf Festkörperoberflächen ist z.B. auch mit adsorbierten Nitronen möglich, bei denen ebenfalls typische Veränderungen im ESR-Spektrum beobachtet werden. [89, 110, 111]

Die spektralen Veränderungen, die bei der Adsorption des Radikals am Festkörper zu beobachten sind, geben Auskunft über die Wechselwirkung zwischen Sondenmolekül und der Bindungsstelle auf der Oberfläche des Festkörpers. Dieses Verfahren ist ganz analog zu den IR-spektroskopischen Untersuchung adsorbierter Moleküle. Aus diesem Grund erscheint dieser Abschnitt der Untersuchungen an ACF und ABF im Rahmen der Oberflächenmethoden.

6.4.2 Theorie

Phenoxyradikale sind relativ langlebige radikalische Spezies, die durch Oxidation von Phenolen gebildet werden können. Das ungepaarte Elektron ist über den aromatischen Ring delokalisiert. Durch geeignete Substituenten am Ring kann die Lebensdauer gezielt erhöht werden. Wird der Zutritt anderer paramagnetischer Spezies verhindert, insbesondere der Kontakt mit Sauerstoff, dann können die Radikale bequem ESR-spektroskopisch untersucht werden.

2,6-Di(*tert*-butyl)-4-methylphenol (DBPC) bildet ein sehr langlebiges Phenoxyradikal. Einerseits schirmen die beiden *tert*-Butylgruppen in *ortho*-Position den phenolischen Sauerstoff ab, und andererseits verhindert die Methylgruppe in *para*-Position eine Dimerisierung an dieser Stelle. Zur Bildung des DBPC-Radikals müssen ein Oxidationsmittel und ein geeignetes solvatisierendes Lösungsmittel vorhanden sein:



Das paramagnetische Zentrum ist über den gesamten aromatischen Ring delokalisiert, die entsprechenden mesomeren Grenzstrukturen sind in Abbildung 6.8 gezeigt. Das ESR-

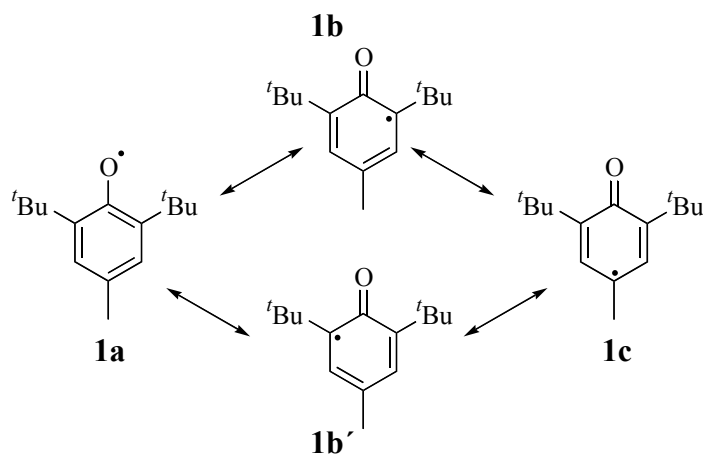


Abbildung 6.8: Mesomere Grenzstrukturen des DBPC-Radikals

Spektrum dieses Radikals ist in Lösung isotrop und durch Hyperfeinkopplung mit den Protonen der Methylgruppe und des aromatischen Ringes aufgespalten.

Ein Lewis-saures Zentrum kann nun eine koordinative Bindung zu dem Sauerstoffatom des Radikals eingehen. Dabei verändert sich das ESR-Spektrum, da durch die Koordination die Maxima der Spindichte verschoben werden und sich damit die Hyperfeinkopplungskonstanten verändern. Es ist zu erwarten, dass diejenigen mesomeren Grenzstrukturen, die eine höhere Elektronendichte am Sauerstoff haben, in einem Lewis-Säure-Base-Komplex mehr zur Struktur des Radikals beitragen als im freien Radikal. Damit verschiebt sich Spindichte in den Ring hinein und die Hyperfeinkopplungskonstanten, speziell die mit den Protonen der Methylgruppe, sollte größer werden.

6.4.3 Messung & Simulation

Alle Messungen wurden in einem Lösungsmittelgemisch $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CCl}_4$ 2:3 durchgeführt. Diese Mischung ist ausreichend polar, um das Radikal zu solvatisieren und gleichzeitig nicht zu stark polar, um die Mikrowellenstrahlung zu dämpfen und damit die Aufnahme eines Spektrums unmöglich zu machen. Während der Messung wurde mit Argon gespült, um den Zutritt von Sauerstoff zu verhindern, die genaue Vorschrift ist in Abschnitt 10.3.4 aufgeführt.

Das DBPC-Radikal in Lösung wurde durch Oxidation von 2,6-Di(*tert*-butyl)-4-methylphenol mit dem Eisen(III)-porphyrinkomplex $[\text{Fe}(\text{TPP})]\text{Cl}$ erzeugt. Es resultiert ein isotropes Spektrum, das Signal ist in ein Quartett von Triplets aufgespalten (Abbildung 6.9A).

Wird eine Suspension von ACF oder ABF in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CCl}_4$ mit einer Lösung 2,6-Di(*tert*-butyl)-4-methylphenol versetzt, so bildet sich direkt das DBPC-Radikal ohne Zugabe eines weiteren Oxidationsmittels. Das Signal des Radikals ist jedoch anisotrop und unterscheidet sich qualitativ vom Signal, das in Lösung erhalten wird. Das ursprüngliche Signal des Radikals im ACF (Abbildung 4.12) wird dabei etwas kleiner, und es entsteht ein neuer zusätzlicher Beitrag des adsorbierten Radikals. Im ABF gibt es keine ESR-spektroskopisch nachweisbaren radikalischen Spezies, es wird direkt das Signal des adsorbierten Radikals beobachtet.

Das Spektrum des an ACF adsorbierten DBPC-Radikals, das nach Abzug des Untergrundes erhalten wird, sowie das Spektrum des an ABF adsorbierten Radikals sind in Abbildung 6.9 B und D gezeigt.

Die spektralen Parameter wurden durch Simulation von Vergleichsspektren mit dem Programm COMPAR ermittelt. [112] Die dadurch ermittelten Parameter sind in Tabelle 6.7 zusammengefasst. Das Spektrum des DBPC-Radikals in Lösung lässt sich mit isotropen g -Werten und Kopplungskonstanten A_t und A_q vollständig reproduzieren.

Die Spektren von ACF und ABF lassen sich in ihren wesentlichen Charakteristika reproduzieren, wenn anisotrope Werte für den g -Wert und die Kopplungskonstante A_t mit den aromatischen Protonen angenommen werden. Die Kopplungskonstante A_q mit den Protonen der Methylgruppe ist weiterhin isotrop. Diese beiden simulierten Spektren sind ebenfalls in Abbildung 6.9 gezeigt. Der Parameter $A_{t\perp}$ ist dabei mit einem relativ großen Fehler behaftet. Er kann durch diese Simulation nicht genau bestimmt, sondern lediglich auf $A_{t\perp} \leq 0.15$ mT eingeschränkt werden.

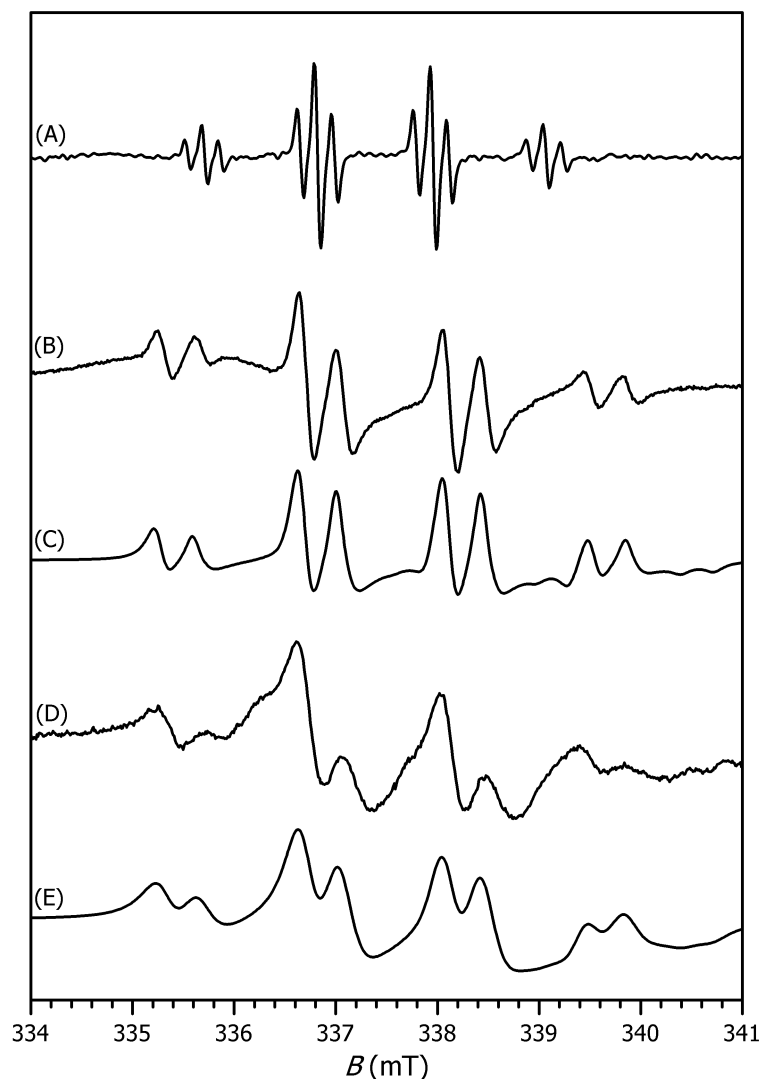


Abbildung 6.9: X-Band-ESR-Spektren: (A) DBPC-Radikal in Lösung, (B) DBPC-Radikal adsorbiert an ACF (nach Abzug des Untergrundes), (C) Simulation für ACF, (D) DBPC-Radikal adsorbiert an ABF, (E) Simulation für ABF. Lösungsmittel $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CCl}_4$ 2:3, Parameter der Simulation in Tabelle 6.7.

Tabelle 6.7: Durch Simulation ermittelte spektrale Parameter des DBPC-Radikals. Es wurden Lorenz-Linienformen angenommen. $A_t \sim$ Kopplungskonstante zu den zwei aromatischen Protonen, $A_q \sim$ Kopplungskonstante zu den Methylprotonen, $\Delta B \sim$ Linienbreite.

| Radikal | g'_{\parallel} | g'_{\perp} | $A_{t\parallel}$ | $A_{t\perp}$ (mT) | A_q (mT) | ΔB (mT) |
|----------------|----------------------------|--------------|---------------------------|-------------------|------------|-----------------|
| DBPC in Lösung | $g_{\text{iso}} = 2.00435$ | | $A_{t,\text{iso}} = 0.16$ | | 1.12 | 0.06 |
| DBPC auf ACF | 1.997 | 2.002 | 1.1 | 0.1 | 1.42 | 0.12 |
| DBPC auf ABF | 1.997 | 2.002 | 1.1 | 0.1 | 1.42 | 0.23 |

6.4.4 Auswertung

Die ESR-spektroskopischen Untersuchungen der Umsetzung von 2,6-Di(*tert*-butyl)-4-methylphenol zeigen zwei wichtige Ergebnisse: (i) Beim Kontakt des Phenols mit ACF bzw. ABF wird das entsprechende Phenoxylradikal gebildet. (ii) Das ESR-Spektrum des Phenoxylradikals zeigt typische Veränderungen durch Wechselwirkung mit der Festkörperoberfläche.

ACF und ABF sind sehr starke Lewis-Säuren. Lewis-Säuren zeichnen sich durch ein tiefliegendes LUMO aus, sie sind also Elektronenakzeptoren. Damit ist es eigentlich nicht verwunderlich, dass beide Verbindungen in gewissem Maße als Oxidationsmittel fungieren können. Die ESR-Spektroskopie ist eine überaus empfindliche Methode, mit der schon sehr geringe Menge des entstandenen Phenoxylradikals nachgewiesen werden können. Bei der Bildung des Phenoxylradikals (Gleichung(6.11)) wirken ACF und ABF als Oxidationsmittel.

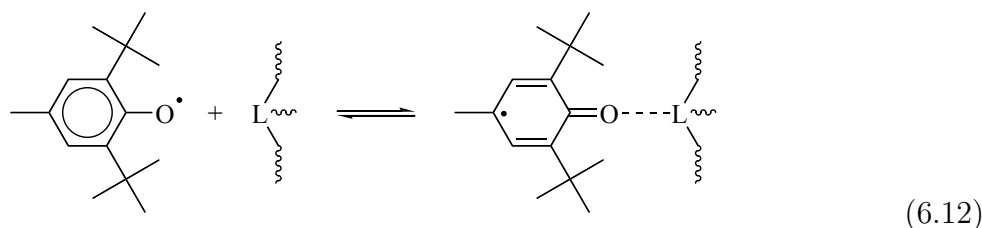
Im Falle des ACF wird zusätzlich eine Abnahme der Intensität des Signals der eingeschlossenen radikalischen Spezies beobachtet.

Das isotrope ESR-Spektrum des DBPC-Radikals in Lösung ist durch die Kopplung mit den aromatischen Protonen ($A_t = 0.16$ mT) und den Protonen der Methylgruppe ($A_q = 1.12$ mT) in ein Quartett von Triplets aufgespalten. Die große Kopplungskonstante A_q zur Methylgruppe zeigt, dass die Spindichte an der *para*-Position des aromatischen Ringes relativ hoch ist und die mesomere Grenzstruktur **1c** (Abbildung 6.8) signifikant zur wahren elektronischen Struktur des Radikals beiträgt.

In Gegenwart von ACF oder ABF kommt es zu einer elektronischen Wechselwirkung zwischen dem Radikal und der Lewis-sauren Festkörperoberfläche, die zu Veränderungen im ESR-Spektrum führt. Das Radikal wird immobilisiert, wobei sich die Verteilung der Spindichte verändert. Aufgrund der Immobilisierung werden der g -Wert und die Kopplungskonstante A_t anisotrop, gleichzeitig wird die Linienbreite größer. Erstaunlicherweise bleibt die Kopplungskonstante A_q mit den Protonen der Methylgruppe weiterhin isotrop. Die freie Drehbarkeit der Methylgruppe wird bei der Wechselwirkung mit dem Festkörper offenbar nicht eingeschränkt, was darauf hindeutet, dass das Radikal nicht vollständig immobilisiert ist. Trotzdem liefert die Simulation Spektren der immobilisierten Spezies unter Annahme effektiver g - und A_t -Komponenten gute Ergebnisse.

Der Wert der Kopplungskonstante A_q kann auch für die adsorbierten Spezies mit großer Genauigkeit ermittelt werden. Er steigt von 1.12 mT für das freie Radikal auf einen Wert von 1.42 mT für das adsorbierte Radikal an. Die Spindichte am *para*-Kohlenstoff ist bei den adsorbierten Radikalen höher als im gelösten Zustand. Die mesomere Grenzstruktur **c** (Abbildung 6.8) trägt bei den adsorbierten Spezies also mehr zur elektronischen Struktur bei als im freien Zustand.

Dieses Verhalten kann mit einer Wechselwirkung des DBPC-Radikals über das phenolische Sauerstoffatom mit einem Lewis-sauren Zentrum an der Oberfläche des ACF (bzw. ABF) erklärt werden. Die beiden *tert*-Butylgruppe schirmen das Sauerstoffatom offenbar nicht genügend ab, um einen elektronischen Kontakt zur Festkörperoberfläche zu verhindern. Schematisch und vereinfacht kann man die Wechselwirkung wie folgt in einer Gleichung ausdrücken:



L steht hier für ein Lewis-saures Zentrum auf der Festkörperoberfläche. Diejenigen mesomeren Grenzstrukturen des Radikals mit einer höheren Elektronendichte am Sauerstoff tragen mehr zur adsorbierten Form bei. Bei dem hier vorgeschlagenen Adsorptionsmodell ist die Rotation der Methylgruppe weiterhin nicht eingeschränkt, und es hat sich gleichzeitig die Spindichte an der *para*-Position des aromatischen Ringes erhöht.

Der Unterschied von 0.30 mT zwischen den Kopplungskonstanten der freien und der adsorbierten Form ist dabei ein quantitatives Maß für die Stärke der Wechselwirkung. Diese ist für ACF und ABF gleich. Trotzdem werden für adsorbierte Radikal an ACF und ABF jeweils leicht voneinander verschiedene Spektren erhalten. Die Simulation zeigt jedoch, dass der Unterschied vorwiegend durch die unterschiedliche Linienbreiten ΔB zustande kommt, während die relevanten spektroskopischen Parameter g , A_t und A_q für die beiden adsorbierten Spezies gleich sind.

Die größere Linienbreite des an ABF adsorbierten Radikals gegenüber dem an ACF ist schwierig zu interpretieren. Sie muss nicht zwangsläufig auf eine andere Geometrie der Oberflächen zurückzuführen sein, sondern ist höchstwahrscheinlich im unterschiedlichen Relaxationsverhalten begründet. Die Linienbreite wird unter anderem durch die Kopplung des Elektronenspins mit dem Kernspin des schwereren Halogens (Cl, Br) beeinflusst. Kopplungskonstanten mit Bromkernen haben eigentlich immer einen höheren Wert als die entsprechenden Kopplungskonstanten zu Chlorkernen. Diese Kopplung ist sicherlich anisotrop und nicht spektral aufgelöst, womit die größere Linienbreite erklärbar ist.

6.5 Kurze Zusammenfassung

Die wichtigsten Ergebnisse dieses Kapitels sollen noch einmal zusammengefasst werden.

- ACF und ABF sind mikroporöse Festkörper mit Oberflächen von ungefähr 50 bis 150 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Poren mit Durchmessern von über 25 Å konnten nicht festgestellt werden, bei der Adsorption von Stickstoff oder Argon tritt keine Kapillarkondensation auf.
Die Poren im ACF haben Größen zwischen 10 und 15 Å und ein Volumen von ungefähr 70 bis 100 $\text{mm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Der größte Teil der Oberfläche befindet sich in solchen Poren, die externe Oberfläche bei gefüllten Poren beträgt nur wenige $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Die Poren im ABF haben einen um 5 bis 10 Å größeren Durchmesser und ein wesentlich kleineres Volumen.
- An der Oberfläche von ACF und ABF gibt es Lewis-saure Zentren von sehr hoher Acidität. Die Banden der CN-Streckschwingung in den IR-Spektren adsorbierter Nitrile verschieben sich bei der Adsorption um mehr als 60 cm^{-1} . Das ist deutlich mehr als in allen vergleichbaren Aluminiumverbindungen und zeigt die Existenz sehr stark Lewis-saurer Zentren an. Das IR-Spektrum von adsorbiertem Pyridin sind ebenfalls typisch für die Koordination derartigen Zentren. Daneben werden auch Brønsted Zentren beobachtet, die bereits bei sehr kurzem einmaligen Luftkontakt gebildet werden.
- ACF und ABF wirken gegenüber 2,6-Di(*tert*-butyl)-4-methylphenol als Elektronenakzeptor, wobei das entsprechende Phenoxylradikal gebildet wird. Dieses wird am Festkörper immobilisiert. Durch Wechselwirkung mit den Lewis-sauren Zentren an der Oberfläche erhöht sich die Kopplungskonstante des Elektronenspins mit den Spins der Protonen der Methylgruppe von 1.12 auf 1.42 mT. Das ist ein weiterer direkter Beweis für Acidität der Festkörperoberfläche.

Kapitel 7

Der Einfluss von Chlor und Brom auf die Lewis-Acidität

7.1 Möglichkeiten zur Quantifizierung

Um die Lewis-Acidität komplexer polymerer Festkörper wie ACF und ABF hinreichend zu verstehen, sollte zunächst Klarheit über die elektronischen Einflüsse der verschiedenen Halogene geschaffen werden. Aus diesem Grund werden in diesem Kapitel Betrachtungen zur Lewis-Acidität der *molekularen* Halogenide des Aluminiums und auch des Galliums und Indiums angestellt.

Es gibt kein allgemein gültiges universelles Maß zur Quantifizierung der Lewis-Acidität wie etwa den pK_a -Wert bei Brønsted-Säuren. Wie bereits bei der Charakterisierung der reaktiven Zentren erwähnt wurde (Abschnitt 6.3), wird die Stärke einer Lewis-Säure sinnvollerweise über die Stärke ihrer Wechselwirkung mit einer Lewis-Base definiert. Als quantitatives Maß für die Stärke der Wechselwirkung dient die Enthalpie des Zerfalls des Komplexes in die freie Säure und Base.

Mit der Wahl eines universellen basischen Probenmoleküls kann die Säurestärke verschiedener Lewis-Säuren quantitativ miteinander verglichen werden. Sinnvoll für die Definition der Lewis-Acidität ist die Wahl einer kleinen, harten Base als Probenmolekül.

Die pF-Skala, die auf dem Fluoridion als Base basiert und die Fluoridionenaffinität (FIA) als quantitatives Maß einführt, ist bereits im Abschnitt 2.4 vorgestellt worden. Das Fluoridion ist eine kleine, harte Base. Es bildet mit fast allen Lewis-Säuren Komplexe, der sterische Effekt bei der Komplexbildung ist klein, und es ist aus diesem Grunde sehr gut für die Definition einer Skala geeignet. [62] Der Wert der FIA in $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ dividiert durch 10 wird als pF-Wert bezeichnet. In Übereinstimmung mit der Erfahrung, dass Antimonpentafluorid eine der stärksten Lewis-Säuren ist, ergeben *ab initio* Berechnungen für $\text{SbF}_{5(\text{g})}$ einen höheren pF-Wert als für andere Lewis-Säuren.

Es sollen hier noch weitere Möglichkeiten zur quantitativen Bestimmung der Lewis-Acidität kurz vorgestellt werden.

Die Dissoziationsenergien von Komplexen mit kleinen basischen neutralen Molekülen wie Wasser oder Ammoniak können ebenfalls als Maß für die Lewis-Acidität dienen. Ein Vorteil dieser Methode ist, dass für eine ganze Reihe von Lewis-Säuren die Werte experimentell bestimmt worden sind.

Um sterische Effekte konsequenterweise auszuschließen, ist die Benutzung der *Elektronenpaaraffinität* (EPA) vorgeschlagen worden. [113] Diese wird durch die hypothetische

Reaktion



der Anlagerung eines Elektronenpaares definiert. Ein freies Elektronenpaar ist die ultimative harte Base. Es gibt keine sterischen Effekte bei der „Koordination“. Solche Enthalpien sind bisher nicht gemessen worden, sie lassen sich jedoch relativ einfach mit quantenchemischen Methoden berechnen.

Als praktische Methode zur quantitativen Bestimmung der Acidität einer Lewis-Säure kann die Betrachtung des Komplexes mit Crotonaldehyd dienen. [114] Die Stärke der Wechselwirkung zwischen Säure und Base kann hier NMR-spektroskopisch bestimmt werden. Bei der Bildung eines Komplexes mit einer Lewis-Säure verschiebt sich die Elektronendichte im Crotonaldehyd, was sich in einer Erhöhung der positiven Partialladung am Kohlenstoffatom C-3 äußert. Die Erhöhung der Ladung kann anhand mesomerer Grenzstrukturen erklärt werden, diese sind in Abbildung 7.1 dargestellt. Je stärker die Lewis-Säure MX_3 ist, desto mehr wird sich das Maximum der Elektronendichte zum Sauerstoff hin verschieben. Daraus resultiert eine stärkere Beteiligung der Resonanzstruktur **2b** an der wahren Struktur des Komplexes und damit eine Erhöhung der Ladung am Atom C-3.

Die Veränderung der Ladungsdichte erzeugt eine signifikante Verschiebung der NMR-Signale der Atome C-3 und H-3. Dieser zunächst empirische Ansatz ist durch MNDO-Rechnungen auf eine theoretische Grundlage gestellt worden. [115] Je größer der Betrag ist, um den sich die chemische Verschiebung bei der Komplexbildung ändert, desto höher ist die Lewis-Acidität.

Prinzipiell gibt es zwei Wege, anhand dieser verschiedenen Definitionen die Acidität einer Lewis-Säure quantitativ zu bestimmen: *Messung* oder *Berechnung*. Heutzutage können die meisten kleineren molekularen Struktur mit *ab initio* Methoden untersucht werden, die direkte Messung von Komplexbildungsenthalpien ist jedoch oftmals aufwändig. Unter Umständen können sie auch aus anderen thermodynamischen Daten über Kreisprozesse indirekt hergeleitet werden. Es sei jedoch noch einmal daran erinnert, dass keine noch so gute theoretische Berechnung eine Messung *ersetzen* kann. Ein Vergleich berechneter Aciditäten mit experimentell bestimmten Werten ist deshalb angebracht.

Alle diese Methoden haben den Nachteil, dass sowohl *ab initio* Berechnungen als auch Messungen meistens nur für isolierte Moleküle in der Gasphase möglich sind. Die erhaltenen Aussagen über Aciditäten sind aus diesem Grunde nicht geeignet, die Acidität fester Lewis-Säuren wie AlF_3 oder ACF direkt vorauszusagen, sondern bedürfen einer gesonderten Interpretation.

7.2 Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment

Die meisten Betrachtungen zur Lewis-Acidität von Halogeniden der Elemente der 13. Gruppe sind lediglich theoretischer Art. Die erhaltenen Ergebnisse über Trends in den Säurestärken

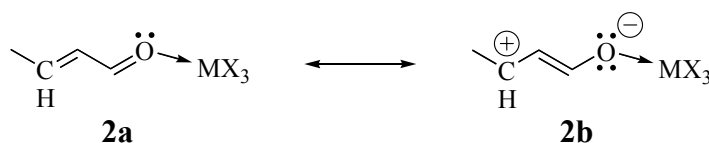


Abbildung 7.1: Mesomere Grenzstrukturen des Komplexes von Crotonaldehyd mit einer Lewis-Säure MX_3 .

sind sehr unterschiedlich.

Verschiedene theoretische Methoden liefern verschiedene Aussagen über die Reihenfolge der Acidität der Aluminiumhalogenide untereinander. Es wurde jedoch gezeigt, dass gerade im Fall von Halogeniden des Aluminiums, Galliums und Indiums die Ergebnisse sehr stark von der Größe des gewählten Basissatzes und der Rechenmethode abhängen. [116, 117] Aus diesem Grund wurden die berechneten Lewis-Aciditäten hier einer kritischen Betrachtung unterzogen.

Die pF-Werte aus Tabelle 2.2 auf Seite 13 wurden auf dem MP2/PDZ Niveau über eine isodesmische Reaktion berechnet. [62] Die Dissoziationsenthalpien der Komplexe mit Ammoniak wurden mit B3LYP/LANL2DZP, MP2/II+ bzw. G2(MP2) berechnet (Tabelle 7.1, Spalten 6 bis 8, Ref. [118, 119, 120]). Die Dissoziationsenthalpien der Komplexe mit Wasser sind mit MP2/VTZ+D+P berechnet worden (Tabelle 7.1, Spalte 10, Ref. [121]).

Alle drei eben genannten Methoden sagen eine *höhere* Acidität von AlF_3 gegenüber AlCl_3 voraus.

Da reine Hartree-Fock-Rechnungen die Stärke koordinativer Bindungen im Allgemeinen immer unterschätzt, sollte bei derartigen Berechnungen auf jeden Fall Methoden angewendet werden, die die Elektronenkorrelation berücksichtigen. Dazu sind einerseits Post-Hartree-Fock-Verfahren wie MP, CC oder QCI und andererseits Dichtefunktionalmethoden (DFT) wie BP86 oder B3LYP geeignet. Die Basissätze müssen eine genügende Anzahl an Polarisationsfunktionen und am besten auch diffuse Funktionen enthalten, insbesondere dann, wenn anionische Spezies berechnet werden. [63]

Der einzige Punkt, den die theoretischen Methoden übereinstimmend voraussagen, ist die höhere Lewis-Acidität von Aluminiumverbindungen im Verhältnis zu den homologen Bor- oder Galliumverbindungen. Bis auf eine einzige Publikation (Tabelle 7.1, Spalte 6, Ref. [118]) wird für Indiumverbindungen eine höhere Lewis-Acidität als für die homologen Galliumverbindungen vorausgesagt.

Sehr gute Resultate, die auch im Einklang mit experimentellen Befunden stehen, sind für die Berechnung der Fluoridionenaffinitäten der Borhalogenide und Halomethylkationen auf dem MP2/TZVPP Niveau erreicht worden. [122] Elektronenpaaraffinitäten wurden auf dem sehr hohen theoretischen Niveau CCSD(T)/(SDB-)cc-pVTZ berechnet. [113] Diese beiden Berechnungen verwenden umfangreiche Basissätze und sagen eine *niedrigere* Acidität von AlF_3 gegenüber AlCl_3 voraus.

Die experimentell bestimmten Fluoridionenaffinitäten für die Moleküle AlF_3 , AlClF_2 , AlCl_2F und AlCl_3 zeigen eine *Erhöhung* der Lewis-Acidität beim sukzessiven Austausch von Fluor gegen Chlor (Tabelle 7.1, Spalte 3, Ref. [123]). Danach ist AlCl_3 ebenfalls saurer als AlF_3 .

Die experimentell ermittelten Dissoziationsenergien der Komplexe der Chloride und Bromide von Al, Ga, und In mit NH_3 fallen in der Reihenfolge $\text{AlX}_3 > \text{GaX}_3 > \text{InX}_3$, die Werte für das Bromid sind stets größer als für das entsprechende Chlorid ((Tabelle 7.1, Spalte 9, Ref. [124] und Referenzen darin).

Nur wenige der theoretisch ermittelten Aciditäten sind in Beziehung zu gemessenen Komplexbildungsenthalpien gesetzt worden, obwohl meistens nicht einmal die vorhergesagten Trends mit allgemeinen experimentellen Erfahrungen übereinstimmen. Aus diesem Grunde schien es nach einer kritischen Auswertung der vorhandenen Literatur sinnvoll, eigene experimentelle und theoretische Versuche zur Klärung der Einflüsse von Metall und Halogen durchzuführen und diese mit älteren Werten zu vergleichen.

Tabelle 7.1: Vergleich theoretischer und experimenteller Daten zur Lewis-Acidität von MX_3 -Verbindungen. (pF-Werte sind einheitenlos, alle anderen Werte in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta H_{\text{B}} \sim$ Dissoziationsenthalpie des Adduktes von MX_3 mit der Lewis-Base B)

| Molekül | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|-------------------------|-------------------------|--------------------------|------------------|--------------------------|--|-------------------|---|-------|------------------|--|
| | pF calc ^a | FIA calc ^a | exp ^b | EPA calc ^c | $\Delta\delta\text{C}^3$ exp ^d | calc ^e | ΔH_{NH_3} calc ^f calc ^g | | exp ^h | $\Delta H_{\text{H}_2\text{O}}$ calc ⁱ |
| AlF_3 | 11.55 | 483.7 | 488 | −101.5 | | 167.0 | 169.1 | 161.5 | | 123.1 |
| AlClF_2 | 11.80 | 494.2 | 491 | | | | | | | |
| AlCl_2F | 11.98 | 501.4 | 499 | | | | | | | |
| AlCl_3 | 12.09 | 506.2 | 506 | | | | | | | |
| AlBr_3 | 12.23 | 512.1 | 461 | −30.9 | 32.8 | 148.3 | | 141.5 | 143.8 | 104.3 |
| AlI_3 | 12.28 | 514.3 | | −13.0 | 34.0 | 141.3 | | | | 97.1 |
| GaF_3 | 10.81 | 452.6 | | | | 153.1 | 149.1 | | | 98.8 |
| GaCl_3 | 10.62 | 444.8 | | | | 137.8 | 136.5 | | | 82.1 |
| GaBr_3 | 10.57 | 442.7 | | | | 125.4 | | | | 74.9 |
| GaI_3 | 10.36 | 433.6 | | | | 115.2 | | | | 64.9 |
| InF_3 | 10.98 | 459.9 | | | | 138.8 | 159.9 | | | 111.4 |
| InCl_3 | 11.19 | 468.5 | | | | 134.3 | 150.7 | | | 100.5 |
| InBr_3 | 11.15 | 466.6 | | | | 123.8 | | | | 92.9 |
| InI_3 | 10.91 | 456.9 | | | | 114.6 | | | | 83.7 |

calc: berechneter Wert; exp: experimenteller Wert

^a diese Arbeit, MP2/TZVPP, isodesmisch, ohne ZPE

^b Ref. [123, 125], massenspektrometrisch

^c Ref. [113], CCSD(T)/(SDB-)cc-pVTZ // MP2/(SDB-)cc-pVTZ ohne ZPE

^d diese Arbeit, 1:1 Komplex mit Crotonaldehyd, rel. δ von C-3 (^{13}C -NMR in CD_2Cl_2)

^e Ref. [118], B3LYP/LANL2DZP(*d,p*) mit ZPE

^f Ref. [119], MP2/II+ mit ZPE

^g Ref. [120], G2(MP2)

^h Ref. [124] und Referenzen darin, Gasphasengleichgewichte

ⁱ Ref. [121], MP2/VTZ+D+P mit ZPE

7.3 Eigene Experimente und Berechnungen

Wie im vorangegangenen Abschnitt diskutiert wurde, liefern verschiedene theoretische Methoden verschiedene Aussagen über die Trends in den Lewis-Aciditäten. Folgende Fragen konnten durch das Studium der Literatur nicht zufriedenstellend beantwortet werden:

- (1) Welchem Trend folgt die Lewis-Acidität der *molekularen* Lewis-Säuren AlF_3 , AlCl_3 und AlBr_3 , d.h. welche von ihnen ist die stärkste und welche die schwächste?
- (2) Wie verändert sich die Lewis-Acidität in der Reihe AlX_3 , GaX_3 und InX_3 ? Die meisten Methoden sagen eine Reihenfolge $\text{Al} > \text{Ga} < \text{In}$ voraus, die jedoch aus praktischen Erfahrungen merkwürdig scheint.

Zur Klärung dieser Fragen sind eine theoretische und eine experimentelle Methode eingesetzt worden. Die Fluoridionenaffinitäten aller Verbindungen MX_3 ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$; $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) sowie von AlClF_2 und AlCl_2F wurden neu berechnet. Die chemischen Verschiebungen von H-3 und C-3 in den NMR-Spektren der 1:1 Komplexe von Crotonaldehyd mit MX_3 ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; außer InCl_3) wurden in CD_2Cl_2 gemessen.

Die Fluoridionenaffinität wurden mit dem Programm TURBOMOLE auf dem MP2/TZVPP-Level der Theorie über eine isodesmische Reaktion^(*) berechnet. [126] Details der Berechnung sind in Abschnitt 10.3.7 beschrieben. Der Basissatz TZVPP (Triple-Zeta-Valenz, zwei Polarisationsfunktionen) wurde gewählt, weil er deutlich umfangreicher als die meisten bisher verwendeten Basissätze ist, der Rechenaufwand noch vertretbar ist und die Ergebnisse direkt mit den berechneten Affinitäten der Borhalogenide [122] verglichen werden können. Der umfangreichere Basissatz cc-pVQZ würde einen deutlich höheren Rechenaufwand erfordern und liefert für derartige Systeme Ergebnisse, die nur um geringe Beträge von der hier verwendeten Methode abweichen. [127]

Die berechneten Fluoridionenaffinitäten sowie die daraus ermittelten pF-Werte sind in Tabelle 7.1, Spalten 1 und 2, aufgeführt. In Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Werten steigt die FIA von AlF_3 beim sukzessiven Austausch von F gegen Cl. Der relative Fehler zwischen den berechneten und experimentell ermittelten Werten beträgt nur etwa 1%. Die FIA von AlBr_3 und AlI_3 ist noch höher als die von AlCl_3 .

Die berechneten Fluoridionenaffinitäten der Galliumhalogenide sind kleiner als die der Aluminiumhalogenide; die der Indiumhalogenide sind jedoch größer als die der Galliumhalogenide. Im Gegensatz zu den Aluminiumverbindungen fällt die FIA vom GaF_3 zum GaI_3 . Für die Indiumverbindungen ist kein eindeutiger Trend erkennbar.

Die chemischen Verschiebungen der 1:1 Komplexe mit Crotonaldehyd wurden durch NMR-Titration ermittelt. Einzelheiten und die kompletten NMR-Spektren sind in Abschnitt 10.3.6 aufgeführt. Es konnte kein in CD_2Cl_2 löslicher Komplex von InCl_3 mit Crotonaldehyd erhalten werden. Ursprünglich ist die Änderung der chemischen Verschiebung des Atoms H-3 von Crotonaldehyd ($\Delta\delta\text{H}^3$) als Maß für die Stärke der Wechselwirkung vorgeschlagen worden. [114] Es wurde theoretisch und praktisch gezeigt, dass dieser Wert mit der Änderung der chemischen Verschiebung des Atoms C-3 ($\Delta\delta\text{C}^3$) korreliert. [115]

(*) $\text{MX}_3 + \text{OCF}_3^- \rightarrow \text{MX}_3\text{F}^- + \text{OCF}_2$, wobei $\text{FIA}_{\text{exp}}(\text{COF}_2) = 209 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [62, 122]

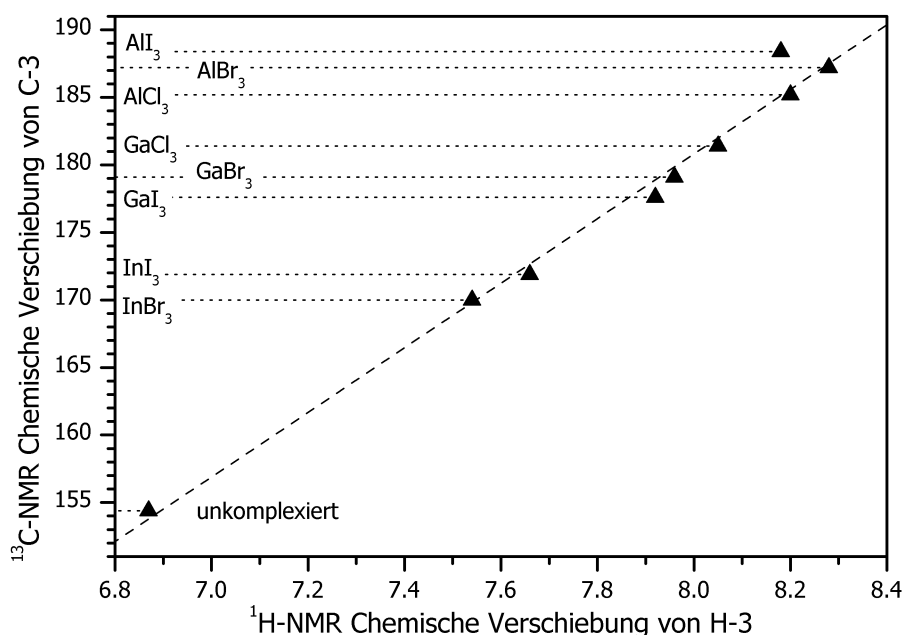


Abbildung 7.2: Korrelation der chemischen Verschiebung von H-3 und C-3 der 1:1 Komplexe von Crotonaldehyd mit verschiedenen Lewis-Säuren MX_3 . Die genauen Werte sind in Abschnitt 10.3.6 aufgeführt.

Der Wert $\Delta\delta C^3$ als Parameter für die Lewis-Acidität scheint die bessere Wahl zu sein, da der Verschiebungsbereich in der ^{13}C -NMR deutlich größer ist als in der 1H -NMR, die Signale nicht durch Spinkopplungen aufgespalten sind und sich daher einfacher und genauer dem NMR-Spektrum entnehmen lassen. Für die hier gemessenen Proben korrelieren die Werte $\Delta\delta H^3$ und $\Delta\delta C^3$ sehr gut miteinander (Abbildung 7.2). Lediglich in der Reihenfolge der Aciditäten von $AlBr_3$ und AlI_3 ergibt sich eine Umkehrung der Reihenfolge.

Die $\Delta\delta C^3$ -Werte fallen generell in der Reihenfolge $AlX_3 > GaX_3 > InX_3$ (Tabelle 7.1, Spalte 5). Innerhalb der Aluminiumverbindungen steigen die Werte in der Reihenfolge $AlCl_3 < AlBr_3 < AlI_3$, bei den Galliumverbindungen ist die Reihenfolge umgekehrt. Der Wert für InI_3 ist größer als der von $InBr_3$.

7.4 Diskussion der Lewis-Acidität der Trihalogenide von Aluminium, Gallium und Indium

7.4.1 Einfluss des Metalls

Das Metall M sollte naturgemäß den größten Einfluss auf die Lewis-Acidität einer Lewis-Säure MX_3 haben.

Die gemessenen Dissoziationsenergien (Tabelle 7.1, Spalte 9) der Säure-Base-Komplexe mit Ammoniak sind für Aluminiumverbindungen höher als für die entsprechenden Galliumverbindungen, und diese wiederum sind höher als die der Indiumverbindungen. Die NMR-spektroskopisch bestimmte Stärke der Wechselwirkung mit Crotonaldehyd (Tabelle 7.1, Spalte 5) liefert die gleiche Abstufung. Die gemessenen Fluoridionenaffinitäten von AlF_3 und $AlCl_3$ sind höher als die von GaF_3 (Tabelle 7.1, Spalte 3). Entsprechende Indiumverbindungen sind bisher nicht vermessen worden.

Die Ionenradien von M^{3+} werden vom Aluminium zum Indium hin zunehmend größer (53 pm, 62 pm, 80 pm). $In(OH)_3$ ist eine stärkere Base als $Ga(OH)_3$ und bildet erst bei sehr hohen pH-Werten Indate wie $[In(OH)_4]^-$. Im Gegensatz zu Al und Ga löst sich metallisches In *nicht* direkt in wässrigen Basen unter Bildung von Indaten, was deutlich auf einen weniger sauren Charakter hinweist. [39]

Diese experimentellen Befunde deuten darauf hin, dass die Lewis-Acidität in der Reihenfolge $AlX_3 > GaX_3 > InX_3$ abnehmen sollte. Viele berechnete Lewis-Aciditäten folgen jedoch nicht diesem Trend.

Alle Berechnungen bestätigen die höhere Lewis-Acidität von AlX_3 gegenüber GaX_3 , die meisten Berechnungen sagen jedoch für InX_3 eine zu hohe Lewis-Acidität voraus. Auch die in dieser Arbeit berechneten Fluoridionenaffinitäten (MP2/TVZPP) sind für alle Indiumverbindungen höher als für die Galliumverbindungen. Die berechneten Dissoziationsenergien für die Komplexe mit Wasser (MP2/VTZ+D+P) und Ammoniak (MP2/II+) sind für die Indiumkomplexe fast so hoch, wie für die Aluminiumkomplexe. Lediglich die berechneten Dissoziationsenergien für die Komplexe mit Ammoniak auf B3LYP/LANL2DZP Niveau sagen eine geringfügig niedrigere Lewis-Acidität für Indiumverbindungen voraus.

Diese offensichtliche Diskrepanz zwischen den meisten berechneten Werten für Indiumverbindungen und den experimentellen Werten liegt offenbar in den unzureichenden Rechenmethoden begründet. Der hier verwendete TZVPP-Basisatz enthält für die Elemente H bis Kr Basisfunktionen für alle Elektronen. Für die schwereren Elemente Rb bis Xe sind nur Basisfunktionen für die Valenzelektronen enthalten sowie ein effektives Kernpotential

(ECP), das relativistische Effekte simulieren soll. Derartige Basissätze haben sich bewährt und liefern eigentlich gute Ergebnisse. [63]

Für die quantitative Voraussage von Trends innerhalb einer Gruppe sind sie jedoch nur bedingt geeignet. Der Vergleich von Rechnungen an schweren Atomen (Basisfunktionen mit ECP) und leichten Atomen (All-Elektronen-Basisfunktion) ist offenbar nicht so ohne weiteres möglich, da die Ergebnisse in diesen Fällen nicht mehr die dafür erforderliche Genauigkeit erreichen.

Basissätze, die von vornherein ein ECP für *alle* Kerne annehmen (wie die LANL-Basissätze), scheinen für derartige Berechnungen und insbesondere den Vergleich von Energien leichter und schwerer Atome prinzipiell besser geeignet zu sein. Allerdings verwenden die Basissätze VTZ+D+P und II+ auch ECP's für Al, Ga und In (bzw. nur für Ga und In), die berechneten Dissoziationsenergien sind für die Indiumkomplexe jedoch auch hier höher als für die Galliumkomplexe.

Aus den eben dargelegten Gründen sollten berechnete Fluoridionenaffinitäten bzw. Komplexdissoziationsenergien für Lewis-Säuren, die ein schwereres Atom als Krypton als saures Zentrum aufweisen, kritisch betrachtet werden. Sofern möglich, ist der Vergleich mit experimentellen Werten angebracht. Die berechneten Energien können eine große Abweichung zu experimentell bestimmten Werten aufweisen und falsche Trends voraussagen.

7.4.2 Einfluss des Halogens

In diesem Abschnitt soll vorwiegend die Lewis-Acidität der Aluminiumhalogenide diskutiert werden. Wie bereits erwähnt wurde, stimmen die in dieser Arbeit berechneten Fluoridionenaffinitäten (MP2/TZVPP) der vier Moleküle $\text{AlCl}_n\text{F}_{3-n}$ ($n = 0, 1, 2, 3$) sehr gut mit den experimentell ermittelten Werten überein, die Abweichungen liegen unter 1%. AlF_3 ist also ein *schwächerer* Fluoridakzeptor als AlCl_3 .

Die FIA von AlBr_3 ist bisher nicht experimentell bestimmt worden. Die berechnete FIA von AlBr_3 ist höher als die von AlCl_3 . Aufgrund der sehr guten Übereinstimmung der berechneten und experimentell ermittelten FIA für die Fluoride und Chloride wird der Fehler zwischen berechneter und realer FIA von AlBr_3 in derselben Größenordnung von wenigen Prozent liegen. AlBr_3 ist also ein noch stärkerer Fluoridakzeptor als AlCl_3 .

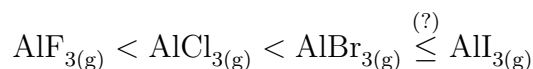
Andere experimentelle Methoden bestätigen die höhere Lewis-Acidität des AlBr_3 gegenüber AlCl_3 : Die gemessenen Dissoziationsenergien der Komplexe mit NH_3 sind für AlBr_3 größer als für AlCl_3 . Das NMR-Signal des Atoms C-3 von Crotonaldehyd wird bei der Komplexbildung mit AlBr_3 um einen größeren Betrag verschoben als mit AlCl_3 .

Die Berechnungen der Elektronenpaaraffinität auf CCSD(T)/(SDB-)cc-pVTZ Niveau zeigen ebenfalls eine eindeutige Erhöhung der Lewis-Acidität vom AlF_3 hin zum AlBr_3 (Tabelle 7.1, Spalte 4). [113]

Für Aluminiumiodid sagen die berechneten EPA und FIA (Tabelle 7.1, Spalten 2 und 4) eine noch höhere Akzeptorfähigkeit voraus als für AlBr_3 . Wie bereits im letzten Abschnitt diskutiert wurde, sind die Berechnungen von Molekülen mit schweren Atomen jedoch mit Vorsicht zu interpretieren. Sie liefern aber immer noch gute Ergebnisse, wenn sich die Koordination des Schweratoms (wie für Iod in diesem Fall) nicht ändert. Es gibt kaum experimentell bestimmte thermodynamische Daten für die Komplexe von Aluminiumiodid mit Lewis-Basen, deshalb lässt sich die Zuverlässigkeit der berechneten Werte nur schwer überprüfen.

Das NMR-Signal des Atoms C-3 von Crotonaldehyd wird bei der Komplexierung mit AlI_3 zwar stärker verschoben als mit AlBr_3 , die Verschiebung des entsprechenden NMR-Signals des Atoms H-3 ist jedoch geringer.

Aus den experimentell bestimmten Komplexierungsenergien sowie neueren Rechnungen mit umfangreichen Basissätzen kann folgende Abstufung der Lewis-Aciditäten der *gasförmigen* Aluminiumhalogenide getroffen werden:



Die Einordnung von AlI_3 ist wegen fehlender Messdaten ein wenig unsicher.

Die FIA der gasförmigen Aluminiumhalogenide (483 bis $514 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) sind in ungefähr so groß wie die experimentell und theoretisch für Antimonpentafluorid ermittelten Werte ($\text{FIA}(\text{SbF}_{5(g)})$: 506 bis 514 je nach Methode). Der Dampf von Antimonpentafluorid besteht jedoch aus Oligomeren, deren FIA noch etwas höher ist ($\text{Sb}_2\text{F}_{10(g)}$: 559 , $\text{Sb}_3\text{F}_{15(g)}$: 572 , $\text{Sb}_4\text{F}_{20(g)}$: 580). [127]

Viele ältere *ab initio*- und DFT-Rechnungen sagen die umgekehrte Reihenfolge für die Lewis-Aciditäten der Aluminiumhalogenide voraus (pF-Werte von Christe [62], Werte in Tabelle 7.1, Spalten 6 und 10). Wie bereits diskutiert wurde, ist das höchstwahrscheinlich auf zu kleine Basissätze zurückzuführen. Es sollten auf jeden Fall Triple-Zeta-Basissätze (oder höher) für derartige Berechnungen verwendet werden, Double-Zeta-Basissätze sind zu wenig umfangreich.

Allerdings sind die Werte in Spalte 10 von Tabelle 7.1 ebenfalls mit einem sehr umfangreichen Triple-Zeta-Basissatz mit Polarisations- und diffusen Funktionen berechnet worden, und können den experimentellen Trend nicht bestätigen. Diese Werte wurden jedoch nicht über eine thermochemisch verlässliche isodesmische Reaktion berechnet, sondern nach der weniger genauen direkten Methode unter Berücksichtigung der ZPE's. [63] Erstaunlicherweise stimmen auch die mit der sehr rechenaufwändigen G2-Methode erhaltenen Werte (Spalte 8) nicht mit der experimentellen Reihenfolge überein, obwohl diese Methode speziell für thermochemische Rechnungen entwickelt wurde. [63] Es wurde jedoch gezeigt, dass die Enthalpien aus G2-Rechnungen gerade im Falle von Halogenverbindungen mit recht großen Fehlern behaftet sind. [128]

Diese sehr unterschiedlichen Ergebnisse machen deutlich, dass Berechnungen von Lewis-Aciditäten nur in Kombination mit experimentellen Methoden zu korrekten Aussagen führen können.

Im Falle der Galliumhalogenide sagen sowohl die NMR-Messungen der Addukte mit Crotonaldehyd als auch die berechneten Fluoridionenaffinitäten eine zu den Aluminiumhalogeniden entgegengesetzte Reihenfolge der Lewis-Aciditäten voraus. Die Dissoziationsenthalpie der Komplexe mit Ammoniak sind jedoch für GaBr_3 höher als für GaCl_3 . Auf Grund dieser Diskrepanzen soll hier keine definitive Aussagen über die Galliumhalogenide getroffen werden.

7.5 Konsequenzen für ACF und ABF

Alle bisherigen Betrachtungen bezogen sich ausschließlich auf isolierte Moleküle. Diese Ergebnisse können zwar nicht so ohne Weiteres auf den Festkörper übertragen werden, es soll an dieser Stelle jedoch der Versuch einer Interpretation übernommen werden.

Festes Aluminiumfluorid ist aus eckenverknüpften AlF_6 -Oktaedern aufgebaut. Jedes Fluoratom verbrückt hier zwei Aluminiumatome. Ersetzen eines Fluoratoms durch Chlor im *gasförmigen* AlF_3 führt zu einer Erhöhung der Lewis-Acidität. Aus diesem Grund kann generell angenommen werden, dass das formale Ersetzen eines Fluoratoms durch Chlor im festen AlF_3 ebenfalls zu einer Erhöhung der Lewis-Acidität der benachbarten Aluminiumatome führt. Dieses Ansteigen der Lewis-Acidität ist hier jedoch rein formal zu sehen, da die Aluminiumatome koordinativ gesättigt sind.

Die reaktiven Lewis-sauren Zentren an der Oberfläche, die für die katalytische Aktivität aller Lewis-sauren fluoridischen Aluminiumverbindungen verantwortlich sind ($\beta\text{-AlF}_3$, HS- AlF_3 , ACF), sind auf koordinativ ungesättigte Aluminiumspezies zurückzuführen. Deren Struktur wird im Abschnitt 8.2 diskutiert und soll im Moment nicht betrachtet werden. Es ist jedoch auf jeden Fall zu erwarten, dass die Lewis-Acidität derartiger koordinativ ungesättigter Aluminiumspezies beim formalen Ersetzen eines benachbarten Fluoratoms durch Chlor ebenfalls ansteigt.

Die Lewis-Acidität von AlBr_3 ist noch etwas höher als die von AlCl_3 . Aus diesem Grunde können die Überlegungen für ACF sinngemäß auf ABF übertragen werden.

Der Einbau von Chlor oder Brom in einen Aluminiumfluorid-Festkörper sollte also aus elektronischen Gründen zu einer Erhöhung der Lewis-Acidität führen.

Kapitel 8

Diskussion der Struktur von ACF und ABF

8.1 Bulk-Strukturmodell von ACF und ABF

8.1.1 Ähnlichkeit von ACF und ABF

In Kapitel 4 sind die Ergebnisse der Untersuchungen des Bulk von ACF und ABF mit spektroskopischen Methoden präsentiert worden. Die Resultate der IR-Messungen, NMR-Messungen und XANES-Messungen zeigen die große Ähnlichkeit beider Verbindungen.

Daneben gibt es spektroskopische Methoden, die nur für eine der beiden Verbindungen angewendet werden konnten, ESR für ACF und EXAFS für ABF. Sie liefern zusätzliche Strukturinformationen, die bei der Untersuchung lediglich einer Phase nicht erhalten werden konnten.

Das thermische Verhalten beider Stoffe gleicht sich ebenfalls (Kapitel 5). Die Charakterisierung der Oberfläche (Kapitel 6) zeigt Unterschiede in der Textur, aber keine signifikanten Unterschiede bei den reaktiven Zentren.

Auf der Grundlage dieser Ergebnisse wird angenommen, dass die Bulk-Strukturen von ACF und ABF sehr ähnlich sind und sich mit dem gleichen mikroskopischen Modell erklären lassen. Chlor und Brom sind in ihrer Funktion offenbar austauschbar. Im Weiteren wird AXF als Sammelbegriff für ACF und ABF benutzt werden, X steht für das schwerere Halogen Cl oder Br.

8.1.2 Ein mikroskopisches Strukturmodell

Anhand der spektroskopischen Ergebnisse der Bulk-Methoden kann ein Strukturmodell für AXF aufgestellt werden.

In Analogie zu den Strukturen der verschiedenen polymorphen Modifikationen des Aluminiumfluorids wird das Modell des AXF mit Hilfe des Modells der verknüpften Polyeder erklärt. Diese Art Modell wird häufig zur anschaulichen Erklärung von Festkörperstrukturen verwendet. [66] Aluminiumfluorid besteht aus AlF_6 -Oktaedern, die über die Fluoratome an den Ecken zu einem Raumnetzwerk verknüpft sind. Jedes Fluoratom verknüpft zwei Aluminiumatome. Die einzelnen Modifikationen des Aluminiumfluorids unterscheiden sich lediglich in der topologischen Verknüpfung der AlF_6 -Einheiten, diese kann geordnet (kristalline Phasen) oder ungeordnet (amorphe Phasen) erfolgen (siehe dazu Abschnitt 2.2).

Die folgenden Annahmen werden für das Polyedermodell gemacht:

- (1) Die Aluminiumatome sind oktaedrisch koordiniert.
- (2) Es liegen drei Grundtypen von Oktaedern vor ($X = \text{Cl}, \text{Br}$; siehe Abbildung 8.1):

(O1) Oktaeder $[\text{Al}(\mu\text{-F})_{\frac{6}{2}}]^{0\pm}$. Alle sechs Fluoratome verbrücken zwei Aluminiumatome.

(O2) Oktaeder $[\text{Al}(\mu\text{-F})_{\frac{5}{2}}(t\text{-F})]^{\frac{1}{2}-}$. Fünf Fluoratome verbrücken zwei Aluminiumatome, ein Fluoratom ist terminal.

(O3) Oktaeder $[\text{Al}(\mu_3\text{-X})_{\frac{1}{3}}(\mu\text{-F})_{\frac{5}{2}}]^{\frac{1}{6}+}$. Fünf Fluoratome verbrücken zwei Aluminiumatome, ein Atom X verbrückt drei Aluminiumatome.

- (3) Die Verknüpfung der Oktaeder entsprechend diesen Regeln erfolgt ungeordnet und folgt keinem bestimmten Muster. Es wird keine kristalline Struktur ausgebildet.
- (4) Um die Elektroneutralität zu gewährleisten, muss das Verhältnis der Oktaeder **(O2)** und **(O3)** wie 1:3 sein. Für Oktaeder **(O1)** gibt es keine derartige Einschränkung.

Aus diesen Annahmen kann zunächst die Summenformel für einen diesem Modell entsprechenden Festkörper hergeleitet werden. Die ungeordnete Verknüpfung dieser Oktaeder unter Berücksichtigung von Regel (4) liefert einen amorphen Festkörper mit der Summenformel

$$[\text{Al}(\mu\text{-F})_{\frac{5}{2}}(t\text{-F})] \cdot 3 [\text{Al}(\mu_3\text{-X})_{\frac{1}{3}}(\mu\text{-F})_{\frac{5}{2}}] \cdot n [\text{Al}(\mu\text{-F})_{\frac{6}{2}}],$$

wobei n ein Parameter ist, der beliebige positive Werte annehmen kann. Zusammenfassen der Formel liefert

$$\text{Al}_{4+n}\text{X}(t\text{-F})(\mu\text{-F})_{10+3n}$$

und die Substitution $n = \frac{1}{x} - 4$ ergibt das Resultat

$$\text{AlX}_x(t\text{-F})_x(\mu\text{-F})_{3-2x}$$

bzw. $\text{AlX}_x\text{F}_{3-x}$, wenn die Fluoratome nicht unterschieden werden. Die auf diesem Wege erhaltene Formel entspricht genau der empirischen Zusammensetzung $\text{AlCl}_x\text{F}_{3-x}$ für ACF, die von duPont angegeben wurde.

Das Vorhandensein der Oktaeder **(O2)** und **(O3)** ist der entscheidende strukturelle Unterschied zwischen AXF und den verschiedenen Phasen des AlF_3 . Letztere sind ausschließlich aus Oktaedern vom Typ **(O1)** aufgebaut.

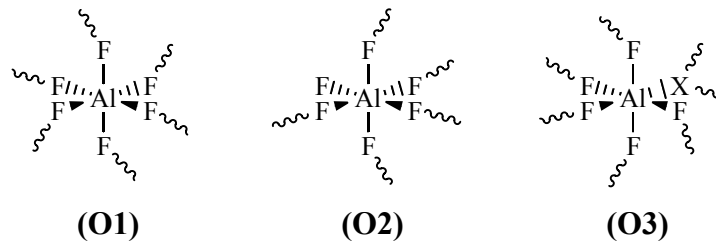


Abbildung 8.1: Postulierte oktaedrische Baueinheiten im Bulk von ACF und ABF ($X = \text{Cl}, \text{Br}$). Die Schlangenlinien deuten die Bindung zu einem weiteren Aluminiumatom an.

8.1.3 Konsequenzen des Modells

Anhand dieses mikroskopischen Modelles können die makroskopischen Ergebnisse der Strukturuntersuchungen an AXF erklärt werden.

- Die Formalladung von Oktaeder (**O3**) ist höher als die von Oktaeder (**O1**), der in AlF_3 ausschließlich vorkommt; folglich ist das Elektronendefizit des zentralen Al-Atoms von (**O3**) größer als das der Al-Atome im AlF_3 . Im AXF sollte es daher Aluminiumatome geben, die eine höhere Lewis-Acidität als im AlF_3 aufweisen. Diese Aussage gilt jedoch nur für den Bulk von AXF und nicht für die Oberfläche.
- Aus $n \geq 0$ folgt $x \leq 0.25$. Die Summenformel $\text{AlX}_{0.25}\text{F}_{2.75}$ ist die *Grenzzusammensetzung* von AXF. Wenn x größer als 0.25 ist, liegt ein Phasengemisch von AXF und AlX_3 vor. Dieser Wert korreliert sehr gut mit dem für ACF aus ^{27}Al -NMR-Daten und katalytischen Messungen experimentell ermittelten Grenzwert von etwa 0.3 (Abschnitte 4.3.3 und 3.2.4).
- Die elektronische Umgebung der Atome X ist im AXF eine andere als im AlX_3 . Im AXF liegt keine separate AlX_3 -Phase vor. Das steht im Einklang mit den XANES-Messungen an den K-Kanten von Cl und Br (Abschnitt 4.4.2).
- Die mittlere Entfernung zwischen einem μ_3 -verbrückenden Atom X und den benachbarten Aluminiumatomen im AXF sollte verhältnismäßig hoch sein. Die EXAFS-Untersuchungen der Br K-Kante von ABF zeigen eine Erhöhung der Aluminium-Brom-Abstände bei der Fluorierung von AlBr_3 mit CFCl_3 (Abschnitt 4.4.3).
- Die Anteil an terminalem Fluor $t\text{-F}$ und schwerem Halogen X sollte gleich groß sein. Die durch ^{19}F -NMR-Spektroskopie ermittelten Zusammensetzungen der beiden untersuchten Verbindungen sind $\text{ACF} \cong \text{AlCl}_{0.13}(t\text{-F})_{0.18}(\mu\text{-F})_{2.59}$ und $\text{ABF} \cong \text{AlBr}_{0.13}(t\text{-F})_{0.16}(\mu\text{-F})_{2.61}$ (Abschnitt 4.3.2). Der Anteil an $t\text{-F}$ ist etwas größer als vom Modell vorausgesagt. In Übereinstimmung mit dem Modell werden in den ^{27}Al -NMR-Spektren ausschließlich Signale von oktaedrisch koordiniertem Fluor beobachtet (Abschnitt 4.3.3).
- Bei der ungeordneten Verknüpfung der Oktaeder entstehen verschiedene Hohlräume. Darunter sind sicherlich auch einige mit einer geeigneten Form und Größe, um chlorhaltige organische radikalische Spezies (wie etwa $\cdot\text{CCl}_3$) stabilisieren zu können. Das erklärt die Beobachtung entsprechender Signale im ESR-Spektrum von ACF (Abschnitt 4.5).
- Kommt AXF in Kontakt mit Luftfeuchtigkeit, werden nicht nur die sauren Zentren auf der Oberfläche blockiert, sondern es hydrolysieren auch die Al-X-Bindungen unter Bildung eines Festkörpers der ungefähren Zusammensetzung $\text{Al}(\text{OH})_y\text{F}_{3-y}$. Das erklärt die Verschiebung der Banden im IR-Spektrum hin zu kleineren Wellenzahlen (Abschnitt 4.2) und die Verschiebung der Signale im ^{19}F -NMR-Spektrum hin zu größeren chemischen Verschiebungen (Abschnitt 4.3.2) bei der Hydrolyse.

Trotz seiner vereinfachenden Annahmen ist das Modell sehr hilfreich, eine Reihe der spektroskopischen Eigenschaften von AXF zu interpretieren.

Dieses Modell für den Bulk kann jedoch nicht direkt die Struktur der Oberfläche von AXF erklären, die ursächlich für die außerordentlich hohe Lewis-Acidität ist. Mittelbar kann die Struktur der Oberfläche aber nicht unabhängig vom Bulk betrachtet werden, beide hängen eng miteinander zusammen.

8.2 Die Oberfläche von ACF und ABF

8.2.1 Allgemeine Prinzipien

Für die katalytische Aktivität der heterogenen Katalysatoren ACF und ABF sind Lewis-saure Zentren an der Festkörperoberfläche verantwortlich. In Kapitel 6 wurden diesen Zentren näher charakterisiert und es konnte gezeigt werden, dass ihre Wechselwirkung mit Lewis-basischen Probenmolekülen weitaus stärker ist als es an allen anderen Lewis-sauren Aluminiumverbindungen beobachtet wurde.

Die chemische Natur der Zentren ist dabei relativ klar – es handelt sich um koordinativ ungesättigte Aluminiumionen. [1, 4] Aufgrund des kleinen Ionenradius von Al^{3+} ist deren Acidität größer als die vergleichbarer Verbindungen des Eisens, Chroms oder Galliums.

Die geometrische, mikroskopische Struktur einer Festkörperoberfläche wird durch die Struktur der Bulkphase bestimmt. Alle reinen Aluminiumfluoride AlF_3 sind zwar aus eckenverknüpften AlF_6 -Oktaedern aufgebaut. Hinsichtlich des Vorhandenseins Lewis-saurer Zentren an der Festkörperoberfläche unterscheiden sie sich jedoch voneinander. Das äußert sich in unterschiedlichen katalytischen Aktivitäten hinsichtlich einer Testreaktion, die einen Lewis-sauren Katalysator erfordert (siehe dazu auch Abschnitt 2.2.3). [1, 4, 50]

Wenn man eine Vielzahl an Lewis-sauer katalysierten Reaktionen betrachtet, dann wird ein allgemeiner Trend deutlich: Thermodynamisch stabile Phasen wie $\alpha\text{-AlF}_3$ oder $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ zeigen meistens keine oder nur sehr geringe katalytische Aktivitäten. Metastabile Phasen wie $\beta\text{-AlF}_3$ und $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ besitzen an ihrer Oberfläche Lewis-saure Zentren, wodurch sie im Gegensatz zu den stabilen Phasen katalytisch aktiv sind. Die katalytische Aktivität amorpher Phasen ist meistens noch höher.

Diese Tatsachen lassen sich in erster Näherung mit einem einfachen geometrischen Modell erklären. Das thermodynamisch stabile $\alpha\text{-AlF}_3$ kann als aufgelockerte hexagonal dichteste Kugelpackung von Fluoridionen betrachtet werden in der ein Drittel der Oktaederlücken mit Aluminiumionen besetzt ist (Abbildung 2.2a auf Seite 5). Alle Oberflächen, die ein Festkörper mit einer solchen Kristallstruktur ausbilden kann, sind unabhängig von ihren Miller-Indizes stets mit basischen Fluoridionen abgeschlossen. Diejenigen Aluminiumatome, die der Oberfläche am nächsten und damit potentiell Lewis-saure Zentren bilden können, werden durch die Fluoridionen sterisch und elektronisch abgeschirmt.

Neuere Berechnungen bestätigen dieses einfache Modell. Verschiedene mögliche Strukturen der (0001)-Oberfläche von $\alpha\text{-AlF}_3$ sind mit der DFT-Methode B3LYP quantenchemisch untersucht worden. [129] Diese Berechnungen zeigen, dass eine Oberfläche mit frei zugänglichen und koordinativ ungesättigten Aluminiumionen diejenige von allen möglichen Oberflächen ist, die die geringste Stabilität hat.

Von den möglichen Konfigurationen der (0001)-Oberfläche des $\alpha\text{-AlF}_3$ ist diejenige am stabilsten, bei der die Aluminiumatome nach außen von zwei Fluoridionen abgeschirmt werden. Aluminium hat eine Koordinationzahl von 5 und ist damit zwar formal koordinativ ungesättigt. Durch Relaxationseffekte an der Festkörperoberfläche ist die Struktur jedoch so dicht gepackt, dass die Fluoridionen das Aluminiumion sterisch abschirmen. Damit ist der Kontakt zu einer Lewis-Base nicht möglich. Die Zugänglichkeit der Zentren ist jedoch essentiell wichtig für die katalytische Aktivität. Die Theorie bestätigen die aus katalytischen Messungen abgeleitete Aussage, dass an der Oberfläche von $\alpha\text{-AlF}_3$ keine Lewis-sauren Zentren vorhanden sind.

Im Falle des $\beta\text{-AlF}_3$ sind die Verhältnisse etwas anders. Diese Modifikation kristallisiert in der orthorhombisch verzerrten Struktur der hexagonalen Wolframbronze und besitzt sechs-

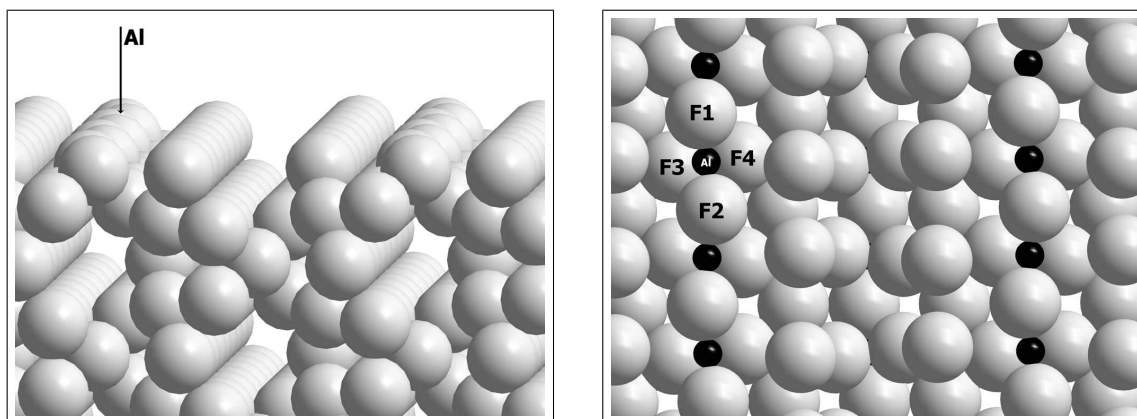


Abbildung 8.2: Einfaches Modell der (100)-Oberfläche von $\beta\text{-AlF}_3$, konstruiert aus der Kristallstruktur ohne Relaxation der Atome ($r_{\text{Al}^{3+}} = 54 \text{ pm}$, $r_{\text{F}^-} = 133 \text{ pm}$). links: Seitenansicht (ungefähr in c -Richtung), rechts: Draufsicht (in a -Richtung). Die Aluminiumatome (schwarz) an der Oberfläche sind von vier Fluoratomen koordiniert.

eckige Kanäle in c -Richtung der Elementarzelle (Abbildung 2.2e auf Seite 5). Diese Kanäle sind jedoch viel zu klein, um die Eindiffusion von Molekülen zu erlauben. Sie sind nicht ursächlich verantwortlich für das Vorhandensein von Lewis-sauren Zentren an der Oberfläche und damit für die katalytische Aktivität.

Metalltrifluoride mit HTB-Struktur, wie z.B. $\beta\text{-AlF}_3$ oder $\beta\text{-CrF}_3$, werden vorwiegend Oberflächen ausbilden, die durch Spaltung des Kristalls längs der Kanäle entstehen, da das die geringste Energie erfordert. Ein einfaches geometrisches Modell der auf diese formale Weise entstehenden (100)-Oberfläche ohne die Berücksichtigung von Relaxationseffekten ist in Abbildung 8.2 gezeigt. An dieser Oberfläche befinden sich koordinativ ungesättigte, frei zugängliche Aluminiumionen mit der Koordinationszahl 4. [130]

Auch hier wird dieses einfache geometrische Modell durch DFT-Rechnungen unterstützt. Eine Oberfläche mit vollkommen abgeschirmten Aluminiumionen hat hier eine geringere Stabilität als eine mit koordinativ ungesättigten und zugänglichen Aluminiumionen. [131]

Da alle metastabilen kristallinen Phasen des Aluminiumfluorids strukturell mit $\beta\text{-AlF}_3$ verwandt sind, erklärt dieses Modell auch deren erhöhte Lewis-Acidität gegenüber $\alpha\text{-AlF}_3$. Ähnliche Resultate sind bei der quantenchemischen Untersuchung von Aluminiumoxidoberflächen erhalten worden. [132]

8.2.2 Qualitative Beschreibung der Oberfläche von ACF und ABF

Aufgrund der im vorangegangenen Abschnitt diskutierten Oberflächeneigenschaften der kristallinen Aluminiumfluoride und -oxide kann ein allgemein gültiges Prinzip formuliert werden:

Die Wahrscheinlichkeit, dass an einer Festkörperoberfläche koordinativ ungesättigte Metallionen vorhanden sind und Lewis-Acidität generieren, ist um so höher, je größer die Abweichung der Bulkstruktur des Festkörpers vom Idealzustand ist.

In Abschnitt 8.1 wurde ein Strukturmodell für den Bulk von ACF und ABF aufgestellt. Dieses Modell sagt eine hohe Störung des Festkörpers voraus, wie sie auch durch ^{27}Al -NMR-Untersuchungen direkt bestätigt werden konnte (siehe Abschnitt 4.3.3). ACF und ABF können als stark gestörte Aluminiumfluoridphasen angesehen werden.

An der Oberfläche eines amorphen Festkörpers mit einer derart gestörten Bulkstruktur sollte eine Vielzahl an verschiedenen lokalen Strukturelementen vorhanden sein. Es existieren sicherlich Bereiche an der Oberfläche, die der Oberfläche von $\alpha\text{-AlF}_3$ ähnlich sind und keine Lewis-Acidität besitzen; und auch solche, die der Oberfläche des $\beta\text{-AlF}_3$ wie in Abbildung 8.2 ähnlich sind.

Aufgrund der hohen Störung des Bulk können auch Zentren erwartet werden, die noch freier zugänglich sein sollten als diejenigen im $\beta\text{-AlF}_3$. Darunter gibt es möglicherweise sogar Aluminiumionen, die nur von drei Fluoridionen koordiniert sind. Solche Spezies würden eine ganz außerordentlich hohe Lewis-Acidität besitzen.

Daneben gibt es einen weiteren Aspekt, der in Erwägung gezogen werden sollte. Wie in Kapitel 7 anhand von Rechnungen und Messungen an Modellsystemen gezeigt wurde, generiert die Ersetzung von Fluor durch Chlor bzw. Brom eine erhöhte Lewis-Acidität an benachbarten Aluminiumatomen. Das Vorhandensein von Chlor oder Brom an der Oberfläche eines amorphen Aluminiumfluorids sollte damit zu einer Erhöhung der Lewis-Acidität führen.

Das Vorhandensein von Chlor oder Brom ist also essentiell wichtig für die Ausbildung eines stark Lewis-sauren Festkörpers. Die Gründe für die hohe Lewis-Acidität von ACF und ABF lassen sich damit wie folgt kurz zusammenfassen: Die Bulkstruktur des Festkörpers wird durch das schwere Halogen aus geometrischen Gründen stark gestört und ermöglicht die Ausbildung einer Oberfläche, an der es koordinativ ungesättigte Aluminiumzentren gibt. Der Einbau von Chlor oder Brom in Nachbarschaft zu einem Lewis-sauren Aluminiumzentrum erhöht aus elektronischen Gründen dessen Acidität.

Kapitel 9

Zusammenfassung

Allgemeines

Der 1992 von duPont patentierte Lewis-saure Katalysator ACF (Aluminiumchlorofluorid, $\text{AlCl}_x\text{F}_{3-x}$, $x \approx 0.05 \dots 0.3$) wird durch Fluorierung von Aluminiumchlorid mit Fluortrichlormethan erhalten. ACF ist eine röntgenamorphe Verbindung mit einzigartigen Eigenschaften, die in ihrer katalytischen Reaktivität dem Antimonpentafluorid gleichkommt und dieses in manchen Reaktionen sogar noch übertrifft. Die Lewis-Acidität des ACF ist deutlich höher als die der kristallinen Phasen des reinen AlF_3 und des in der organischen Chemie oft verwendeten AlCl_3 .

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Struktur und Oberfläche von ACF mit spektroskopischen, chemischen und theoretischen Methoden untersucht. Es konnten Strukturmodelle aufgestellt werden, die die hohe Reaktivität des ACF im Unterschied zu ähnlichen Verbindungen erklären.

Synthese

Die Fluorierung von AlCl_3 mit CFCl_3 ist eine stark exotherme Reaktion. Es konnte in dieser Arbeit eine verbesserte Synthesemethode entwickelt werden, bei der das Aluminiumchlorid vor der Reaktion mit einem inerten Lösungsmittel wie CCl_4 bedeckt wird, das die Reaktionswärme abfängt und selbst an der Reaktion nicht teilnimmt. Damit sind auch größere Ansätze von 100 g problemlos und kontrolliert durchführbar.

Die relativ niedrige Temperatur bei der Fluorierung verhindert die Ausbildung kristalliner AlF_3 -Phasen, die thermodynamisch begünstigt sind. Das ist offenbar einer der entscheidenden Punkte für die Bildung der sehr stark Lewis-sauren Phase ACF.

Unabhängig davon wie lange fluoriert wird, kann auf diese Weise kein reines, chlorid-freies Aluminiumfluorid erhalten werden. Auch bei längerem Erhitzen am Rückfluss oder bei Nachfluorierung mit dem starken Fluorierungsmittel XeF_2 verbleibt stets eine geringe Menge Chlorid im Festkörper.

Wird Aluminiumchlorid nur partiell fluoriert, d.h. das x in $\text{AlCl}_x\text{F}_{3-x}$ ist wesentlich größer als 0.3, dann entstehen Phasengemische von AlCl_3 und ACF. Die katalytische Aktivität derartiger Phasen ist geringer als die des ACF und höher als die von AlCl_3 . Die höchste katalytische Aktivität wird erst erreicht, wenn x kleiner als etwa 0.3 ist. In Übereinstimmung damit ergibt sich mit dem in dieser Arbeit aufgestellten Strukturmodell aus geometrischen Gründen eine Grenzzusammensetzung von $\text{AlCl}_{0.25}\text{F}_{2.75}$. Nur wenn der Chlorgehalt der fluorierten Phase kleiner als 0.25 (bezogen auf Aluminium) ist, liegt wirklich ACF vor.

Andere Halogenide

Die Fluorierung von Aluminiumbromid mit CFCl_3 liefert in völliger Analogie zu der oben erwähnten Reaktion die stark Lewis-saure Phase ABF (Aluminiumbromofluorid, $\text{AlBr}_x\text{F}_{3-x}$). ABF zeigt in seiner katalytischen Aktivität keinen Unterschied zu ACF, und es gleicht diesem auch in fast allen seinen strukturellen und chemischen Eigenschaften.

Einige spektroskopische Methoden lieferten nur bei einer der beiden Phasen auswertbare Resultate: die ESR-Spektroskopie im Falle des ACF und die EXAFS-Spektroskopie im Falle des ABF. Erst durch die gemeinsame Auswertung der Ergebnisse, die durch Experimente mit *beiden* Verbindungen erhalten wurden, konnte ein Strukturmodell für diese Phasen entwickelt werden.

Durch Fluorierung von Aluminiumiodid sowie der entsprechenden Galliumhalogenide mit Fluortrichlormethan konnten keine dem ACF und ABF analogen Phasen mit einer sehr hohen Lewis-Acidität dargestellt werden.

Struktur und Oberfläche

Aufgrund der sehr großen Ähnlichkeiten von ACF und ABF wird angenommen, dass beide Phasen analog aufgebaut sind und sich mit dem gleichen Modell erklären lassen. Die im Folgenden über ACF getroffenen Aussagen können sinngemäß auch auf ABF übertragen werden.

Der Bulk von ACF kann als ein stark gestörtes Aluminiumfluorid aufgefasst werden. Der Restgehalt an Chlorid ist *nicht* auf eine separate Phase AlCl_3 zurückzuführen. Das konnte mit mehreren spektroskopischen und chemischen Methoden übereinstimmend und zweifellos nachgewiesen werden. Chlor ist offenbar die entscheidende Störung in der Struktur, die eine Kristallisation verhindert und damit für die hohe Lewis-Acidität verantwortlich ist.

Das vorherrschende Strukturelement im Bulk ACF ist oktaedrisch koordiniertes Aluminium, das über die Halogene Chlor und Fluor verbrückt ist. Mit Hilfe eines Oktaedermodells, das neben eckenverknüpften AlF_6 -Oktaedern auch terminales Fluor und dreifach verbrückendes Chlor enthält, kann die Mehrzahl der experimentellen Daten zufriedenstellend erklärt werden. Der Grad der Störung in dieser Phase ist deutlich höher als in vergleichbaren reinen Aluminiumfluoridphasen.

Dieses Strukturmodell sagt die Summenformel $\text{AlCl}_{0.25}\text{F}_{2.75}$ als Grenzzusammensetzung von ACF voraus. Bei höheren Chlorgehalten sollten Phasengemische von ACF und AlCl_3 vorliegen. Dieser theoretische Grenzwert stimmt gut mit dem durch katalytische und NMR-spektroskopische Messungen erhaltenen Grenzwert von etwa 0.3 überein.

ACF befindet sich weit ab vom Gleichgewichtszustand. Es ist bis 400°C thermisch stabil und zersetzt sich oberhalb dieser Temperatur in einer schnellen exothermen Reaktion unter Bildung von Aluminiumchlorid und kristallinen Phasen des Aluminiumfluorids. Mit der Zersetzung verliert das ACF seine hohe Lewis-Acidität.

Welche polymorphen Phasen des AlF_3 bei der Zersetzung konkret gebildet werden, hängt von den Reaktionsbedingungen ab. Unter kontrollierten Bedingungen kann auf diese Weise relativ bequem die ansonsten nur aufwändig zu synthetisierende kristalline Phase $\eta\text{-AlF}_3$ mit Pyrochlorstruktur erhalten werden.

Die Oberfläche von ACF ist mikroporös mit einer Porengröße zwischen 10 und 15 \AA . Die Größe der spezifischen Oberfläche beträgt etwa $100\text{ m}^2/\text{g}$, sie lässt sich beim Vorhandensein solcher kleiner Poren nicht hinreichend genau bestimmen.

Die stark gestörte Bulkstruktur des ACF bedingt auch eine starke gestörte Oberflächenstruktur. Die Lewis-sauren Zentren an der Oberfläche sind auf koordinativ ungesättigtes Aluminium zurückzuführen. Je größer bei einer solchen Verbindung die Abweichung vom Idealzustand ist, desto höher ist Wahrscheinlichkeit der Ausbildung solcher Zentren.

Messungen und Rechnungen an Modellsystemen zeigen, dass der Einbau von Chlor in eine Fluoridphase nicht nur aus den oben erwähnten geometrischen, sondern auch aus elektronischen Gründen zusätzliche Lewis-Acidität generiert.

Wie durch quantitative Bestimmung der Stärke der Wechselwirkung mit Lewis-Basen festgestellt werden konnte, sind die Lewis-sauren Zentren an der Oberfläche des ACF stärker als in vergleichbaren Aluminiumverbindungen. Die Störung des Bulk und die Lewis-Acidität hängen direkt zusammen.

Das Vorhandensein von Chlor ist essentiell für die katalytische Aktivität des ACF. Es erzeugt eine Störung im Bulk und generiert damit Acidität an der Oberfläche. Gleichzeitig erhöht es die Acidität der benachbarten Aluminiumatome. Der Chlorgehalt darf jedoch nicht zu hoch sein, da ansonsten kristallines AlCl_3 als separate Phase vorliegt, das die katalytische Aktivität senkt.

Mit diesen Ergebnissen kann auch die Empfindlichkeit des ACF gegenüber Luftfeuchtigkeit einfach erklärt werden: Beim Kontakt mit Wasser werden nicht nur die sauren Zentren auf der Oberfläche durch Wasser blockiert, dieses würde sich prinzipiell auch wieder desorbieren lassen. Es wird auch das entscheidende Strukturelement, die Aluminium-Chlor-Bindungen, durch Hydrolyse irreversibel zerstört. Deshalb lässt sich ACF im Gegensatz zu anderen Lewis-sauren Aluminiumverbindungen nach längerem Luftkontakt nicht wieder aktivieren.

ACF ist in der Lage, chlorhaltige organische Radikale in geeigneten Hohlräumen zu stabilisieren („trappen“). Diese Radikale entstehen bei der Synthese des ACF und sind über Monate und Jahre stabil. Entsprechende bromhaltige Radikale im ABF werden nicht beobachtet. Das Radikal ist nicht für die Lewis-Acidität des ACF verantwortlich und kann unter Erhalt der katalytischen Aktivität oxidativ zerstört werden.

Fazit

Durch Anwendung von chemischen, spektroskopischen und theoretischen Methoden konnten Modelle für Bulk und Oberfläche der beiden sehr starken festen Lewis-Säuren ACF und ABF ($\text{AlCl}_x\text{F}_{3-x}$, $\text{AlBr}_x\text{F}_{3-x}$) aufgestellt werden, die deren außergewöhnliche Lewis-Acidität erklären.

ACF und ABF unterscheiden sich in ihrer Struktur deutlich von anderen nichtkristallinen Aluminiumfluoridphasen, sowohl von dem aus wässriger Lösung dargestellten amorphen AlF_3 als auch von dem ebenfalls sehr stark Lewis-sauren *high surface* AlF_3 .

Kapitel 10

Experimenteller Teil

10.1 Verwendete Geräte

NMR: Flüssigkeits-NMR-Spektren wurden auf einem Bruker DPX 300 Spektrometer in deuterierten Lösungsmitteln aufgenommen. Die Resonanzfrequenzen für ^1H , ^{13}C und ^{19}F betrugen jeweils 300, 75 und 282 MHz. Die chemischen Verschiebungen von ^1H und ^{13}C wurden gegen das Lösungsmittelsignal kalibriert (CDCl_3 : ^1H 7.24 (s), ^{13}C 77.0 (t); CD_2Cl_2 : ^1H 5.32 (t), ^{13}C 53.8 (s)), die von ^{19}F gegen einen internen Standard von C_6F_6 (−162.9 (s)).

Einige Festkörper-NMR-Spektren wurden auf einem Bruker AVANCE 300 Spektrometer (Université du Maine, LeMans, Frankreich) mit einem 2.5 mm MAS-Probenkopf aufgenommen. Der Entkopplungskanal war für die Messung von ^{19}F optimiert. Die Rotationsfrequenzen betrugen bis zu 35 kHz, die Resonanzfrequenzen für ^{19}F und ^{27}Al betrugen 282.4 und 78.2 MHz.

Die restlichen Festkörper-NMR-Spektren wurden auf einem Bruker AVANCE 400 Spektrometer mit einem 2.5 mm MAS-Probenkopf aufgenommen. Die Rotationsfrequenzen betrugen bis zu 30 kHz, die Resonanzfrequenzen für ^{19}F und ^{27}Al betrugen 376.4 und 104.6 MHz.

Spektrensimulationen wurden mit dem Programm DMFIT [70] durchgeführt. Verteilungen von Quadrupolparametern wurden mit einem speziellen Programm an der Universität in LeMans durchgeführt (Ref. [41] und Referenzen darin).

Die chemischen Verschiebungen von ^1H und ^{13}C sind relativ zu $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ angegeben, die von ^{19}F relativ zu CFCl_3 , die von ^{27}Al relativ zu einer 1 M wässrigen Lösung von Aluminiumnitrat.

FTIR: Transmissions-IR-Spektren wurden als CsI-Tabletten auf einem FT-PE Spektrum 2000 (Perkin-Elmer) in den Bereichen $4000 - 400\text{ cm}^{-1}$ (KBr-Beamsplitter) und $700 - 200\text{ cm}^{-1}$ (Grid-Beamsplitter) aufgenommen. CsI (RdH) wurde 24 h bei 550°C ausgeheizt und in der Glovebox gelagert. Presslinge (200 mg CsI, 1.5 mg Substanz) wurden in der Glovebox präpariert und unter Luftausschluss gepresst. Als Hintergrundspektrum wurde reines CsI vermessen.

Gasphasenspektren im Argonstrom (TPD, Emission flüchtiger Bestandteile) wurden auf dem gleichen Gerät in einer Teflon-Zelle mit KBr-Fenstern aufgenommen. Die optische Dicke betrug etwa 10 cm.

Photoakustik-Spektren wurden auf einem Digilab Excalibur FTS 3000 mit der PAS-Zelle MTEC 300 im Bereich von $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ aufgenommen. Die Zelle wurde mit Helium gespült. Die Probenvorbereitung ist im Abschnitt 10.3.2 beschrieben.

Röntgenabsorption: Röntgenabsorptionsspektren wurden bei HASYLAB (DESY, Hamburg, Germany) aufgenommen. Alle Proben wurden in einer Glovebox präpariert, unter Luftausschluss in den Strahlengang eingeführt und im Vakuum vermessen.

Die Cl K -Kante wurde am Strahlengang E4 in Transmission und Fluoreszenz gemessen. Die Proben wurden in einer dünnen Schicht auf Klebeband aufgetragen. Die Energie wurde gegen die Cl K -Kante von NaCl-Presslingen (verdünnt mit hexagonalem Bornitrid) kalibriert ($E_{\text{Cl}K} = 2822.0 \text{ eV}$), die Genauigkeit der Energien beträgt $\pm 0.2 \text{ eV}$.

Die Br K -Kante wurde am Strahlengang X1 in Transmission gemessen. Die Proben wurden mit hexagonalem Bornitrid vermischt und zu Tabletten verpresst. Die Energie wurde gegen die Au L_2 -Kante von Goldfolie kalibriert ($E_{\text{Au}L_2} = 13733.0 \text{ eV}$), die Genauigkeit der Energien beträgt $\pm 0.2 \text{ eV}$.

Röntgenbeugung: Röntgenpulverdiffraktogramme in Quarzkapillaren wurden mit einem STOE (Cu K_{α_1}) mit Debye-Scherrer-Geometrie (Transmission) aufgenommen. Alle anderen Röntgenpulverdiffraktogramme wurde mit einem Seifert XRD 7 (Cu K_{α}) mit Bregg-Brentano-Geometrie (Reflexion) aufgenommen. Luftempfindliche Proben wurden mit röntgenamorpher Polystyrolfolie bedeckt und mit Kel-F-Fett abgedichtet. Die Diffraktogramme wurden durch Vergleich mit Einträgen in der PDF-Datenbank zugeordnet (siehe Tabelle B.3, Ref. [133]).

Einkristallstrukturanalysen wurden bei 170 bis 180 K mit einem Vierkreis-Diffraktometer STOE STADI4 oder mit einem Image-Plate-Diffraktometer STOE IPDS mit Mo K_{α_1} -Strahlung durchgeführt. Alle Strukturen wurden mit direkten Methoden mit dem Programm SHELXS-97 [134] gelöst, die Atompositionen mit dem Programm SHELXL-97 [135] anisotrop verfeinert.

Thermoanalyse: Thermoanalytische Messungen wurden auf einem STA 409 C (Netzsch Gerätebau GmbH), ausgerüstet mit einem Quadrupol-Massenspektrometer (Balzers QMG 422) durchgeführt. Es wurde ein DTA-TG-Probenträgersystem verwendet (Pt/PtRh10-Thermoelement), die Referenzsubstanz war Korund. Die Messung erfolgte in geschlossenen Quarzampullen, die der Geometrie des Probenkopfes angepasst waren.

ESR: X-Band-ESR-Messungen (9.3 GHz) des (adsorbierten) DPCB-Radikals wurden mit einem Varian E4 (Varian Co., USA) in Quarzröhrchen unter Argonspülung durchgeführt. Das Resonanzsignal wurde über einen ADC digitalisiert. Die genaue Durchführung ist in Abschnitt 10.3.4 erläutert.

Alle anderen X-Band-Messungen wurden mit einem ERS-300 (technischer Gerätebau, Berlin-Adlershof, Deutschland), ausgestattet mit einer Magnettech Kontrolleinheit (Magnettech Co.) durchgeführt. Die Substanzen wurden in der Glovebox in spezielle Quarzröhrchen (ESR-CFQ, Spintec Co.) eingefüllt und mit Wachskappen versiegelt.

Sofern nicht anders angegeben, wurden die Spektren bei Raumtemperatur aufgenommen. Tieferen Temperaturen wurden durch Kühlung mit flüssigem Stickstoff erreicht. Spektrensimulationen wurden mit den Programmen COMPAR [112] und ESR-MAKRO [80] durchgeführt.

Isothermen: Tieftemperatur-Adsorptionsisothermen von Stickstoff und Argon wurden mit einem Micromeritics ASAP 2020 bestimmt. Um Verunreinigung des Gerätes zu vermeiden, wurden alle Proben für 3 Stunden extern im Vakuum bei 250°C behandelt. Die Proben wurden unmittelbar vor der Messung am Gerät nochmals bei 200°C ausgeheizt.

BET-Oberflächen wurden wie in Kapitel 6.2 beschrieben ermittelt. Die n -Plots wurden mit Hilfe der Standardisothermen nach Lecloux erstellt (siehe Tabelle B.2).

Elementaranalyse: CHNS-Analyse wurde mit einem Leco CHNS-932 Analyzer mit der Erweiterung VTF 900 durchgeführt. F-Gehalte wurde nach Soda-Pottasche-Auflösung mit einer fluoridionensensitiven Elektrode ermittelt.

10.2 Herkunft und Reinheit der Chemikalien

Feste Stoffe

| | |
|--------------------------|---|
| Aluminium (Metall) | 99.999%, Strem |
| Aluminiumacetat, basisch | basisch, $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{OH}$, Aldrich |
| Aluminiumchlorid | 99.99%, Aldrich |
| Aluminiumbromid | p.A., Reakhim (Russland) |
| Ammoniumfluorid | p.A., Merck |
| DBPC | 2,6-Di(<i>tert</i> -butyl)-4-methylphenol, $\geq 99\%$, Fluka |
| Fe(TPP)Cl | (5,10,15,20-Tetraphenyl-21 <i>H</i> ,23 <i>H</i> -porphinato)-eisen(III)-chlorid, $\text{C}_{44}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{FeCl}$, Aldrich |
| Galliumchlorid | 99.5%, Chempur |
| Indium (Metall) | 99.999%, Chempur |
| Indiumchlorid | 99.99%, Chempur |
| Indiumiodid | 99.9%, Chempur |
| Xenondifluorid | 99.9%, Apollo |

Flüssige Stoffe

| | |
|---------------------------|----------------------------------|
| Acetonitril- d_3 | 99.0% D, Chemotrade |
| Chloroform- d | 99.5% D, Chemotrade |
| Crotonaldehyd | 99+%, Aldrich |
| 1,2-Dibromhexafluorpropan | 99%, Fluorochem |
| Dichlormethan | 99.8%, Merck |
| Dichlormethan- d_2 | 99.5% D, Chemotrade |
| Fluortrichlormethan | 99%, Fluka |
| Perfluorhexan | 95%, ABCR |
| Perfluordecalin | Fluorochem |
| Pivalonitril | $t\text{BuCN}$, 98+%, Lancaster |
| Tetrachlormethan | 99.8%, Merck |

Gase

| | |
|----------|-----------------------|
| Ammoniak | 3.8, Messer-Griesheim |
| Argon | 4.8, Air Liquide |

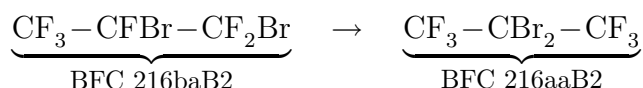
| | |
|--------------------|-----------------------|
| Chlordifluormethan | Solkane 22, Solvay |
| Fluor | 1.8, Messer-Griesheim |
| Stickstoff | 5.0, Air Liquide |

Acetonitril- d_3 , Dichlormethan und Tetrachlormethan wurden durch Erhitzen am Rückfluss über P_4O_{10} getrocknet. Crotonaldehyd und Dichlormethan- d_2 wurden durch dreimaliges kondensieren auf Molsieb 4 Å getrocknet. Die wasserfreien Flüssigkeiten wurden über Molsieb (3 Å für CD_3CN , 4 Å für alle anderen) unter Schutzgas (Argon 4.8) aufbewahrt.

Alle anderen benötigten und nicht explizit aufgeführten Chemikalien wurden dem Chemikalienvorrat der Universität entnommen.

10.3 Beschreibung der Methoden

10.3.1 Isomerisierung von BFC 216baB2



20 bis 30 mg des zu untersuchenden Katalysators werden genau eingewogen, in einen trockenen 10 ml Spitzkolben mit Magnetrührfisch überführt und mit einem Septum verschlossen. Dazu werden mit einer Spritze 200 bis 300 μl 1,2-Dibromhexafluorpropan (10 μl pro mg Katalysator) gegeben. Die Suspension wird zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit Wasser versetzt. Aus der organischen Phase wird mit einer Spritze eine kleine Menge entnommen und NMR-spektroskopisch analysiert. Falls die Reaktionsmischung fest geworden ist, so muss vor dem Entnehmen der organischen Phase leicht erwärmt werden.

^{19}F -NMR (282 MHz, RT, $CDCl_3$)

Edukt δ : -133.3 (m , 1F, $CFBr$), -74.3 (m , 3F, CF_3), -59.2 (dm , 1F, $CFBr$, $^2J_{FF} = 176$ Hz), -57.2 (dm , 1F, $CFBr$, $^2J_{FF} = 176$ Hz) ppm

Produkt δ : -72.1 (s , CF_3) ppm

10.3.2 PAS-FTIR-Spektren adsorbierter Probenmoleküle

Etwa 100 mg der zu untersuchenden Probe werden in einem senkrechten Flussreaktor (Quarz, 6 mm Durchmesser) in einem konstanten Spülgasstrom (Argon, 10 ml/min) für 30 min bei 300°C ausgeheizt. Anschließend wird auf die gewünschte Adsorptionstemperatur abgekühlt. Das Spülgas wird durch Injektion mit einer Spritze in Abständen von 5 min zwei mal mit je 30 μl der zu adsorbierenden Substanz (CD_3CN , $t\text{BuCN}$, Pyridin) beladen. Es wird noch 30 min gespült, um physisorbierte Spezies zu beseitigen. Die Substanz wird in die Photoakustik-IR-Zelle überführt und vermessen.

Wenn die Aufnahme eines Hintergrundspektrums ohne Beladung nötig ist (Pyridin), dann ist nach dem Ausheizen unmittelbar vor der Adsorption ein Teil der Probe zu entnehmen und zu vermessen.

10.3.3 TPD von Ammoniak

Die Probenvorbereitung erfolgt ähnlich wie für Photoakustik-Spektren. Der Strom des Spülgases wird nach dem Verlassen des Reaktors durch eine IR-Gaszelle und anschließend durch einen mit 0.1 N Schwefelsäure gefüllten Blasenähler geleitet. Ammoniak wird anhand der charakteristischen in Rotationsbänder aufgespaltenen Bande im IR-Spektrum in der Region von 932 bis 928 cm^{-1} erkannt. Durch Rücktitration der Schwefelsäure mit Natronlauge gegen Tashiro-Indikator wird nach der Beendigung die Menge an desorbiertem Ammoniak quantitativ bestimmt. Zur Vermeidung von Verstopfungen des Reaktors beim Erhitzen des ACF ist dieses vorher separat bei 300°C in einem Schlenkgefäß im Vakuum auszuheizen.

Etwa 150 bis 200 mg der zu untersuchenden Probe werden in einem senkrechten Flussreaktor (Quarz, 6 mm Durchmesser) in einem konstanten Gasstrom (Stickstoff, 10 ml/min) für 30 min bei 300°C ausgeheizt. Anschließend wird auf die Adsorptionstemperatur von 120°C abgekühlt. Die Beladung erfolgt über eine Schleife 6 mal mit je 1 ml gasförmigem Ammoniak. Bei dieser Temperatur wird so lange weiter gespült, bis keine Banden des Ammoniaks mehr im IR-Spektrum zu erkennen sind, dann wird auf 80°C abgekühlt. Nun wird mit 10 K/min auf 600°C geheizt und die Intensität der Ammoniakbande im IR-Absorptionsspektrum quantitativ in Abhängigkeit von der Zeit verfolgt.

10.3.4 ESR-Spektren adsorbierter DBPC-Radikale

150 mg ACF oder ABF wurden im ESR-Röhrchen mit einem Innendurchmesser von 5 mm mit 1 ml $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CCl}_4$ (2:3) versetzt. Das Röhrchen wurde mit einem Wattebausch verschlossen und die Suspension 30 min durch eine Quarzkapillare mit Argon gespült, um gelösten Sauerstoff zu entfernen. Anschließend wurden 50 μl einer etwa 0.05 M Lösung von DBPC (2,6-Di(*tert*-butyl)-4-methylphenol) zugegeben. Das Spektrum des adsorbierten Phenoxyradikals wurde sofort aufgenommen, der Zutritt von Sauerstoff wurde durch weiteres Spülen verhindert.

Um das isotrope Spektrum des Radikals in Lösung beobachten, wurden 1 ml einer 10^{-3} M Lösung von $[\text{Fe}(\text{TPP})]\text{Cl}$ (H_2TPP = (5,10,15,20-Tetraphenyl-21*H*,23*H*-porphin, $\text{C}_{44}\text{H}_{30}\text{N}_4$) in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CCl}_4$ (2:3) 30 min mit Argon gespült. Anschließend wurden 10 μl einer 0.05 M Lösung von DBPC zugegeben und weiterhin gespült. Nach etwa 30 min erreichte die Konzentration des Phenoxyradikals ein Maximum.

10.3.5 ESR-Spektren von bestrahltem Tetrachlormethan

CCl_4 wurde in einem Quarz-Dewargefäß bei 77 K mit ultravioletttem Licht von 254 nm Wellenlänge für 30 min bestrahlt. Anschließend wurde die feste Substanz unter Kühlung von flüssigem Stickstoff in das Dewar-Gefäß des ESR-Spektrometers überführt. Dieses Verfahren musste angewandt werden, da in dem ursprünglichen Quarz-Dewargefäß durch die Bestrahlung E' -Zentren entstehen, deren ESR-Spektrum sich mit dem des bestrahlten CCl_4 überlagern würde.

Das ESR-Spektrum wurde zunächst bei 77 K aufgenommen. Anschließend konnte das Dewar-Gefäß stufenweise erwärmt und ESR-Spektren bei höheren Temperaturen gemessen werden.

10.3.6 NMR-Spektren der Addukte mit Crotonaldehyd

In der Glovebox wurden etwa 200 mmol MX_3 ($\text{M} = \text{Al, Ga, In}$; $\text{X} = \text{Cl, Br, I}$) in einem NMR-Röhrchen genau eingewogen. Das NMR-Röhrchen wurde an eine Vakuumanlage angeschlossen, evakuiert und in flüssigem Stickstoff gekühlt. Ungefähr 1 ml CD_2Cl_2 wurde auf den Feststoff kondensiert. Anschließend wurde die gewünschte Menge Crotonaldehyd (2-Butenal) in dasselbe Röhrchen kondensiert. Das NMR-Röhrchen wurde auf Raumtemperatur erwärmt und leicht geschüttelt. Falls ein unlöslicher Feststoff zurückblieb, wurde die überstehende Lösung in ein anderes NMR-Röhrchen umgefüllt. Das NMR-Röhrchen wurde verschlossen und zur Analyse gegeben.

Mit InCl_3 konnte auf diese Weise kein löslicher Komplex erhalten werden. Für die anderen acht Halogenide wurden je vier Messungen mit 0.5, 0.8, 0.95 und 1.2 Äquivalenten Crotonaldehyd durchgeführt.

Für das gleiche MX_3 unterschieden sich die Spektren mit weniger als einem Äquivalent Crotonaldehyd nicht voneinander, das Spektrum mit 1.2 Äquivalenten zeigte jedoch andere chemische Verschiebungen. Die NMR-Spektren mit weniger als 1 Äquivalent Crotonaldehyd sind die des 1:1 Komplexes von Crotonaldehyd mit der Lewis-Säure MX_3 . Wenn mehr als 1 Äquivalent in der Lösung vorhanden ist, kommt es zu dynamischen Effekten, es wird ein gemitteltes Signal des 1:1-Komplexes und des freien Crotonaldehyds beobachtet.

Die den NMR-Spektren der 1:1-Komplexe entnommenen chemischen Verschiebungen sind unten aufgeführt. Sie wurden gegen das Singal des Lösungsmittels kalibriert. $\Delta\delta\text{H}^3$ und $\Delta\delta\text{C}^3$ bezeichnen die chemischen Verschiebungen der Atome H-3 und C-3 gegenüber freiem, unkomplexierten Crotonaldehyd.

^1H -NMR (300 MHz, RT, CD_2Cl_2) δ : Lösungsmittel 5.32 (t , $^2J_{\text{HD}} = 1.1$ Hz, CHDCl_2) ppm

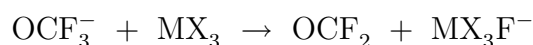
^{13}C -NMR (75 MHz, RT, CD_2Cl_2) δ : Lösungsmittel 53.8 (δ , $^1J_{\text{CD}} = 27$ Hz, CD_2Cl_2) ppm

Komplexe: $\text{CA} = \text{C}^4\text{H}_3^4 - \text{C}^3\text{H}^3 = \text{C}^2\text{H}^2 - \text{C}^1\text{H}^1\text{O}$ (Crotonaldehyd)

| | δH^1 | δH^2 | δH^3 | δH^4 | δC^1 | δC^2 | δC^3 | δC^4 | $\Delta\delta\text{H}^3$ | $\Delta\delta\text{C}^3$ |
|---------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------------|--------------------------|
| reiner CA | 9.47 | 6.10 | 6.87 | 2.01 | 194.1 | 134.8 | 154.4 | 18.8 | 0.00 | 0.0 |
| $\text{AlCl}_3 \cdot \text{CA}$ | 9.25 | 6.88 | 8.20 | 2.46 | 206.4 | 133.2 | 185.2 | 22.9 | 1.33 | 30.8 |
| $\text{AlBr}_3 \cdot \text{CA}$ | 9.24 | 6.92 | 8.28 | 2.50 | 206.7 | 133.4 | 187.2 | 23.3 | 1.41 | 32.8 |
| $\text{AlI}_3 \cdot \text{CA}$ | 9.25 | 6.88 | 8.18 | 2.46 | 206.5 | 133.3 | 188.4 | 22.2 | 1.31 | 34.0 |
| $\text{GaCl}_3 \cdot \text{CA}$ | 9.30 | 6.82 | 8.05 | 2.42 | 206.2 | 132.7 | 181.4 | 22.5 | 1.18 | 27.0 |
| $\text{GaBr}_3 \cdot \text{CA}$ | 9.32 | 6.81 | 8.00 | 2.39 | 205.5 | 132.5 | 179.8 | 22.3 | 1.13 | 25.4 |
| $\text{GaI}_3 \cdot \text{CA}$ | 9.32 | 6.79 | 7.92 | 2.36 | 204.8 | 132.0 | 177.6 | 22.0 | 1.05 | 23.2 |
| $\text{InBr}_3 \cdot \text{CA}$ | 9.41 | 6.44 | 7.54 | 2.23 | 201.0 | 132.1 | 170.0 | 21.2 | 0.67 | 15.6 |
| $\text{InI}_3 \cdot \text{CA}$ | 9.30 | 6.65 | 7.66 | 2.27 | 203.0 | 132.6 | 171.9 | 21.5 | 0.79 | 17.5 |

10.3.7 Berechnung der Fluoridionenaffinitäten

Die Fluoridionenaffinitäten der molekularen Lewis-Säuren MX_3 ($\text{M} = \text{Al, Ga, In}$; $\text{X} = \text{F, Cl, Br, I}$) wurden über eine isodesmische Reaktion berechnet:



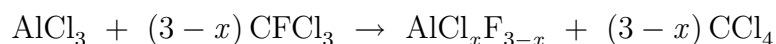
Der experimentelle Wert für die Fluoridionenaffinität des COF_2 ist bekannt und beträgt $209 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. [62, 122]

Die Berechnungen wurden mit dem Programm TURBOMOLE Version 5.6 unter Verwendung der implementierten Basissätze SVP und TZVPP durchgeführt. [126] Die Strukturen wurden in kartesischen Koordinaten in der in Tabelle B.6 angegebenen Symmetrie zunächst mit der DFT-Methode BP86/SVP voroptimiert, die so erhaltenen Geometrien wurden mit der Post-HF-Methode MP2/TZVPP nochmals optimiert. Die Minimumstrukturen der MP2-Rechnungen und die entsprechenden Energien sind in den Tabellen B.4, B.5 und B.6 in Anhang B aufgeführt. Als Umrechnungsfaktor für die Energien wurde $1 \text{ Hartree} = 2625.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ verwendet.

Eine Korrektur der Energiewerte um die Nullpunktsschwingungsenergien wurde nicht durchgeführt. Stichprobenartige Rechnungen zeigen, dass der dadurch verursachte Fehler bei der Berechnung über die isodesmische Reaktion nicht mehr als 0.1% beträgt. [136]

10.4 Synthesevorschriften

10.4.1 Aluminiumchlorofluorid (ACF)



Die Vor- und Nachteile der einzelnen Methoden werden in Kapitel 3.1.2 ausführlich beschrieben.

Direkte Methode

13.33 g AlCl_3 (0.1 mol) werden mit 46.1 ml CFCl_3 (0.5 mol, 68.7 g, $\rho = 1.49 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) zur Reaktion gebracht. Dazu wird das AlCl_3 mit einem Rührfisch in einem Dreihalskolben mit Septum, Trockeneis-Rückflusskühler und Schutzgasanschluss vorgelegt. Der Kolben wird im Eisbad gekühlt. Durch das Septum wird mit einer Spritze so viel CFCl_3 zugegeben, dass der Feststoff bedeckt ist und eine rührbare Mischung entsteht (ca. 10–15 ml). Die Reaktionswärme bringt die Mischung zum Sieden, eventuell muss das Eis erneuert werden. Wenn die erste Reaktion weitgehend abgeklungen ist, wird im Verlauf von zwei Stunden das restliche CFCl_3 langsam zur Reaktionsmischung gegeben. Anschließend wird noch einige Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum verdampft.

Man erhält ACF ($\text{AlCl}_x\text{F}_{3-x}$) als ein gelbes Pulver in nahezu quantitativer Ausbeute. Die Zusammensetzung schwankt zwischen $x \approx 0.1 \dots 0.2$. x muss für jede Charge durch Elementaranalyse bestimmt werden. Die Probe enthält etwa 0.5 bis 1% Kohlenstoff.

Verdünnungsmethode

Diese Methode ist der eben beschriebenen sehr ähnlich. 13.33 g AlCl_3 (0.1 mol) werden in einem Dreihalskolben mit Septum, Trockeneis-Rückflusskühler und Schutzgasanschluss vorgelegt. Dazu wird so viel eines inerten Lösungsmittels gegeben (CCl_4 , Perfluoralkan ab C6), dass das AlCl_3 bedeckt ist. Die Mischung wird unter Rühren im Eisbad gekühlt. Nun werden mit einer Spritze im Verlauf von 2 bis 3 Stunden 46.1 ml CFCl_3 (0.5 mol, 68.7 g, $\rho = 1.49 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) zugegeben. Die Lösung wird anschließend noch einige Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum verdampft.

Man erhält ACF ($\text{AlCl}_x\text{F}_{3-x}$) als ein gelbes Pulver in nahezu quantitativer Ausbeute. Der Wert für x ist im Allgemeinen etwas kleiner als bei der vorhergehenden Methode ($x \approx$

0.05...0.15). Die Probe enthält etwa 0.5 bis 1% Kohlenstoff. Dieses Verfahren lässt sich ohne Probleme auch mit einem Ansatz von 100 g AlCl_3 durchführen.

Kondensationsmethode

933 mg AlCl_3 (7 mmol) werden mit einem Rührfisch in einem 100-ml-Rundkolben vorgelegt. Der Kolben wird evakuiert und in flüssigem Stickstoff (77 K) gekühlt. In einer Vakuumanlage werden 35 mmol CFCl_3 in diesen Kolben einkondensiert. Der verschlossene Kolben wird unter Rühren langsam aufgetaut. Sobald der Kolben etwa Raumtemperatur erreicht hat, wird eine Stunde unter Eiskühlung und anschließend einige Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum verdampft.

Man erhält ACF ($\text{AlCl}_x\text{F}_{3-x}$) als ein gelbes Pulver in nahezu quantitativer Ausbeute. Die Zusammensetzung schwankt zwischen $x \approx 0.05 \dots 0.2$. Die Probe enthält etwa 0.5 bis 1% Kohlenstoff.

10.4.2 Aluminiumbromofluorid (ABF)



13.33 g AlBr_3 (0.05 mol) werden in einem Dreihalskolben mit Septum, Trockeneis-Rückflusskühler und Schutzgasanschluss vorgelegt. Dazu wird so viel eines inerten Lösungsmittels gegeben (Perfluoralkan ab C6, kein CCl_4 verwenden!), dass das AlBr_3 bedeckt ist. Die Mischung wird unter Rühren im Eisbad gekühlt. Nun werden mit einer Spritze im Verlauf von 2 bis 3 Stunden 23.0 ml CFCl_3 (0.25 mol, 34.3 g, $\rho = 1.49 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) zugegeben. Die Lösung wird anschließend noch einige Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum verdampft.

Man erhält ABF ($\text{AlBr}_x\text{F}_{3-x}$) als ein orange-gelbes Pulver in nahezu quantitativer Ausbeute. Der Wert für x ist $x \approx 0.05 \dots 0.15$. Die Probe enthält etwa 0.5 bis 1% Kohlenstoff.

Die Dismutierungsprodukte des CBrCl_3 können in der überstehenden Lösung NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

^{13}C -NMR (RT, CDCl_3) δ : 4.8 (CBr_3Cl), 37.1 (s, CBr_2Cl_2), 67.6 (s, CBrCl_3), 96.1 (s, CCl_4), 117.3 (d, $^1J_{\text{CF}} = 334 \text{ Hz}$, CFCl_3) ppm + viele sehr kleine Signale des C_6F_{14}

10.4.3 Fluoriertes Aluminiumiodid

1.22 g AlI_3 (3 mmol) werden mit einem Rührfisch in einem Kolben mit Yang-Ventil vorgelegt. Darauf werden bei 77 K 15 mmol CFCl_3 kondensiert. Der Kolben wird unter Rühren langsam bis auf 0°C aufgetaut und anschließend 2 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum verdampft, es bleibt ein schwarz-violetter Feststoff zurück. Kristalle von elementarem Iod sind zu erkennen.

Nach Sublimation des Iods im Hochvakuum bei 50 bis 80°C wird ein schwarzer Feststoff erhalten, der keinerlei katalytische Aktivität aufweist.

10.4.4 Partiell fluoriertes Aluminiumchlorid und -bromid

933 mg AlCl_3 (7 mmol) werden mit einem Rührfisch in einem 100-ml-Rundkolben vorgelegt. Dazu werden etwa 2 bis 5 ml eines inerten Verdünnungsmittels (CCl_4 , Perfluoralkan ab C6) gegeben. Der Kolben wird in flüssigem Stickstoff gekühlt. Wenn das Verdünnungsmittel erstarrt ist, wird der Kolben evakuiert. Darauf wird nun die gewünschte Menge CFCl_3 kondensiert. Der verschlossene Kolben wird unter Rühren langsam aufgetaut und eine Stunde gerührt, anschließend wird die flüssige Phase im Vakuum verdampft.

Man erhält Substanzen der Zusammensetzung $\text{AlCl}_x\text{F}_{3-x}$ in quantitativer Ausbeute. Der Wert x kann durch die Regulierung der Menge an CFCl_3 zwischen 3 und 0.3 beliebig eingestellt werden. Er sollte zusätzlich durch Elementaranalyse bestimmt werden.

Die partielle Fluorierung von AlBr_3 kann analog durchgeführt werden. Als Verdünnungsmittel darf hier nicht CCl_4 eingesetzt werden, da es ansonsten zu Nebenreaktionen kommt. Geeignete Verdünnungsmittel sind z.B. C_6F_{14} oder C_8F_{18} .

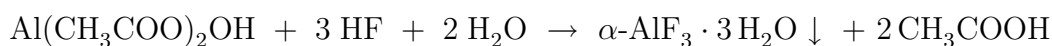
10.4.5 ACF nachfluoriert mit Xenondifluorid

Die Reaktion wird in einem FEP-Reaktor durchgeführt, der mit einem Ventil aus Duranglas mit Tefloneinsatz verschlossen ist. Etwa 500 mg ACF, das entspricht etwa 5 bis 6 mmol, werden mit 200 mg XeF_2 (1.2 mmol) in den Reaktor gefüllt. Der Reaktor wird evakuiert und im verschlossenen Zustand für 15 h auf 80°C erhitzt. Anschließend wird das überschüssige XeF_2 bei 100°C im Hochvakuum aus der Probe absublimiert (ca. 24 h). Es wird ein weißes Pulver $\text{AlCl}_x\text{F}_{3-x}$ erhalten, dass immer noch Chlor enthält ($x \approx 0.03 \dots 0.05$).

10.4.6 ACF nachfluoriert mit elementarem Fluor

Etwa 500 mg ACF werden in einem trockenen 200-ml-Schlenkgefäß vorgelegt. Das Gefäß wird evakuiert. Anschließend wird so lange Fluor eingeleitet, bis der Druck im Gefäß etwa eine Atmosphäre beträgt. Sobald das erste Fluor in das Gefäß gelangt, wird ein Aufglühen der Probe beobachtet, das etwa 5 Sekunden lang anhält. Nach 10 min wird das Fluor durch Spülen mit Argon entfernt. Als Reaktionsprodukt wird reinweißes $\alpha\text{-AlF}_3$ erhalten (PDF 44-231).

10.4.7 alpha-Aluminiumfluorid-Trihydrat



80.0 g (1.6 mol HF) 40%ige wäßrige Fluorwasserstoffsäure werden in einem 800 ml PP-Becherglas auf 0°C gekühlt. Dazu werden unter Eiskühlung und starkem Rühren innerhalb von 30 min 32.4 g (0.20 mol) basisches Aluminiumacetat $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{OH}$ gegeben. Die Temperatur der Mischung darf nicht über 20°C steigen. Nach vollständiger Zugabe wird noch 1 h gerührt. Anschließend wird die Lösung mit 300 ml kaltem Ethanol versetzt und 15 h bei 4°C stengelassen. Dabei fällt ein weißer Niederschlag aus. Dieser wird abfiltriert und mit wenig kaltem Wasser und Ether gewaschen und bei Raumtemperatur an der Luft getrocknet. Man erhält phasenreines, weißes $\alpha\text{-AlF}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (PDF 43-436). Steigt die Temperatur bei der Reaktion auf über 25°C, kann $\beta\text{-AlF}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (PDF 35-872) enthalten sein.

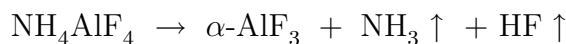
10.4.8 alpha-Aluminiumfluorid

1. Stufe: $\alpha\text{-NH}_4\text{AlF}_4$



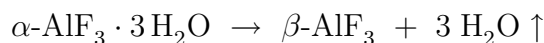
30.02 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (80 mmol) werden in 80 ml Wasser gelöst, 11.86 g NH_4F (320 mmol) werden ebenfalls in 80 ml Wasser gelöst. In einem 400 ml PP-Becher werden 10 ml Wasser vorgelegt und auf 60°C erhitzt. Dazu werden unter Rühren innerhalb von 20 min gleichzeitig die beiden Lösungen gegeben. Die Temperatur wird auf 60°C gehalten. Nach der Zugabe wird noch zwei Stunden bei dieser Temperatur gerührt, anschließend wird im Eisbad gekühlt. Dabei fällt ein weißer Niederschlag aus. Dieser wird abfiltriert, mit kaltem Wasser und Diethylether gewaschen und bei 50°C im Trockenschrank getrocknet. Man erhält 9.17 g (75.8 mmol, 94.7%) phasenreines, weißes $\alpha\text{-NH}_4\text{AlF}_4$ (PDF 20-77).

2. Stufe: $\alpha\text{-AlF}_3$



1 bis 2 g $\alpha\text{-NH}_4\text{AlF}_4$ werden in einem offenen Platinschiffchen in einem Quarzrohr im Röhrenofen plziert. Die Probe wird im Argonstrom zunächst 2 h bei 150°C behandelt. Anschließend wird im Argonstrom mit $5\text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ auf 800°C geheizt und diese Temperatur 4 h gehalten. Nach dem Abkühlen erhält man in quantitativer Ausbeute phasenreines, weißes $\alpha\text{-AlF}_3$ (PDF 44-231).

10.4.9 beta-Aluminiumfluorid



2 bis 4 g $\alpha\text{-AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ werden dreimal kreuzweise in Aluminiumfolie eingeschlagen, um einen Labyrinthtiegel (Q-Tiegel) zu simulieren. Die Probe wird im Argonstrom mit $5\text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ auf 200°C geheizt, diese Temperatur wird 2 h beigehalten. Anschließend wird mit $5\text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ auf 400°C geheizt und diese Temperatur 2 h gehalten. Nach dem Abkühlen im Stickstoffstrom erhält man in quantitativer Ausbeute phasenreines, weißes $\beta\text{-AlF}_3$ (PDF 84-1672).

10.4.10 Amorphes Aluminiumfluorid aus wäßriger Lösung



500 mg $\alpha\text{-AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ werden in einem speziellen Q-Tiegel aus Platin unter quasi-isobaren Bedingungen für 2 h bei 200°C im Muffelofen behandelt. [42] Es wird ein weißes, röntgenamorphes Pulver mit der Bruttozusammensetzung AlF_3 erhalten.

10.4.11 Aluminiumiodid und Galliumiodid

AlI_3 und GaI_3 können nach der gleichen Methode aus den Elementen synthetisiert werden. Etwa 2 bis 5 g des Metalls werden mit einem 20%igen Überschuss an Iod in einer gewinkelten,

evakuierten Ampulle eingeschmolzen. Das Ende der Ampulle, in dem sich die Reaktionsmischung befindet, wird in einem Röhrenofen auf 200°C (AlI_3) bzw. 300°C (GaI_3) erhitzt. An den kälteren Teilen der Ampulle schlägt sich das Sublimat des Metalliodids nieder.

Wenn das gesamte Metall reagiert hat, wird die Ampulle aus dem Ofen entfernt. Zur Reinigung des Rohproduktes wird die Ampulle an der Stelle, an der sich das Sublimat niedergeschlagen hat, vorsichtig erwärmt. Überschüssiges Iod sublimiert dabei in den kälteren Teil der Ampulle.

Die Ampulle wird in der Glovebox geöffnet. Es wird weißes AlI_3 bzw. hellgelbes GaI_3 in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten.

10.4.12 Fluoriertes Galliumchlorid

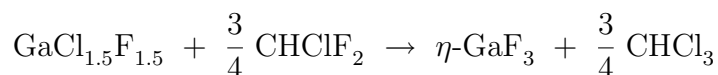
2.11 g GaCl_3 (12 mmol) werden im Schlenkrohr mit 13.3 ml CFCl_3 (19.8 g, 144 mmol) versetzt und gerührt. Dabei löst sich das GaCl_3 auf. Nach etwa 3 h bildet sich eine gelbliche, gelartige Phase. Es werden 15 ml CFCl_3 zugegeben, über Nacht gerührt und anschließend für 1 h am Rückfluss (Trockeneiskühler!) erhitzt. Es wird eine hellbraune Suspension erhalten. Diese wird auf 0°C gekühlt und filtriert. Es wird ein hellbrauner Feststoff der Zusammensetzung $\text{GaCl}_{1.45}\text{F}_{1.55}$ erhalten. Das Produkt ist röntgenamorph und enthält 0.4% Kohlenstoff. Durch längeres Erhitzen am Rückfluss kann der Fluorgehalt nicht wesentlich gesteigert werden.

10.4.13 Fluoriertes Galliumbromid

Die Synthese erfolgt sinngemäß wie in Abschnitt 10.4.12 für Galliumchlorid beschrieben. Es findet ein Chlor-Brom-Austausch zwischen Lösungsmittel und GaBr_3 statt, das ^{13}C -NMR-Spektrum der überstehenden Lösung zeigt deutliche Signale von CFBrCl_2 . Der erhaltene Feststoff enthält 6.5% Fluor, der Gehalt an Brom und Chlor nebeneinander konnte nicht bestimmt werden.

^{13}C -NMR (RT, CDCl_3) δ : überstehende Lösung 95.4 (d , $^1J_{\text{CF}} = 344$ Hz, CFBrCl_2), 117.3 (d , $^1J_{\text{CF}} = 334$ Hz, CFCl_3) ppm

10.4.14 η -Galliumfluorid



Partiell fluoriertes Galliumfluorid ($\approx \text{GaCl}_{1.5}\text{F}_{1.5}$, siehe Abschnitt 10.4.12) wird in einem Flussreaktor (Inconel, 6 mm) mit einem Gasstrom von Stickstoff (20 ml/min) und CHClF_2 (6 ml/min) behandelt. Die Temperatur wird in Schritten von 50°C schrittweise auf 350°C erhöht, jede Temperatur wird etwa eine Stunde gehalten. Der Gasstrom wird gaschromatographisch untersucht. Es wird nur CHF_3 und CHCl_3 neben geringen Mengen (unter 5%) CHClF_2 und CHCl_2F beobachtet, An den kälteren Teilen der Apparatur entsteht ein weißes Sublimat von GaCl_3 .

$\eta\text{-GaF}_3$ wird als hellgraues Produkt erhalten. Eine kurze Beschreibung der Struktur befindet sich im Anhang A.1.

10.4.15 Galliumbromid

1.32 g metallisches Ga (18.9 mmol) werden in einem Dreihalskolben mit Intensivkühler, Tropftrichter und Schutzgasanschluss in 40 ml Perfluordecalin ($C_{10}F_{14}$) suspendiert. Der Tropftrichter wird mit 4 ml Brom (12.5 g, 78 mmol, 4 eq) befüllt. Unter Rühren wird das Brom über 10 min verteilt in die Suspension getropft. 1 h nach Beendigung der Bromzugabe wird die Mischung für 30 min auf 50°C erwärmt, dabei refluxiert das Brom. Anschließend wurde die flüssige Phase im Hochvakuum verdampft. Es bleibt ein dunkelbraunes Pulver von verunreinigtem $GaBr_3$ zurück. [137]

Das Rohprodukt wird über eine Feststoffbrücke im Hochvakuum bei 100 bis 150°C destilliert. Es werden 4.76 g (81%) weißes, kristallines $GaBr_3$ erhalten. Perfluordecalin kann durch Schütteln mit konzentrierter Natronlauge von Brom gereinigt und anschließend wieder verwendet werden.

10.4.16 Indiumbromid

1.98 g metallisches In (17.2 mmol) in Form von kleinen Plättchen werden in einem Dreihalskolben mit Intensivkühler, Tropftrichter und Schutzgasanschluss in 40 ml Perfluordecalin ($C_{10}F_{14}$) suspendiert. Der Tropftrichter wird mit 5 ml Brom (15.6 g, 97.5 mmol, 5.5 eq) befüllt. Unter Rühren wird das Brom über 10 min verteilt in die Suspension getropft. 1 h nach Beendigung der Bromzugabe wird die Mischung für fünf Stunden auf 100°C erwärmt, dabei refluxiert das Brom. Anschließend wird die flüssige Phase im Hochvakuum verdampft. Es bleibt ein weißes Pulver von $InBr_3$ zurück, in dem noch Plättchen von metallischem Indium enthalten sind. [137]

Aus diesem Gemisch lässt sich kein $InBr_3$, sondern nur $InBr$ sublimieren. Das $InBr_3$ kann jedoch mechanisch vom metallischen Indium getrennt und ohne weitere Reinigung verwendet werden. Perfluordecalin kann durch Schütteln mit konzentrierter Natronlauge von Brom gereinigt und anschließend wieder verwendet werden.

Anhang A

Neue Kristallstrukturen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden einige neue Kristallstrukturen bestimmt, sowie einige ältere Strukturen verfeinert. Da die Bestimmung von Kristallstrukturen hier nicht im Vordergrund stand, sollen die Ergebnisse nur kurz vorgestellt werden.

A.1 eta-Galliumfluorid mit Pyrochlorstruktur

Durch Behandlung von Galliumchlorid mit CFCl_3 wird eine amorphe Phase der ungefähren Zusammensetzung $\text{GaCl}_{1.5}\text{F}_{1.5}$ erhalten. Fluorierung dieses Produktes mit CHClF_2 bei erhöhter Temperatur liefert eine neue Modifikation des Galliumfluorids.

Laut Röntgenpulverdiffraktogramm ist das so erhaltene Galliumfluorid isotyp zu den bekannten Phasen $\eta\text{-AlF}_3$ [15], $\text{Al}(\text{F}, \text{OH})_3$ [23] und FeF_3 [138] mit Pyrochlorstruktur. Eine derartige Modifikation des GaF_3 ist bisher nicht beschrieben worden, es waren nur die den analogen Aluminiumverbindungen entsprechenden Phasen $\alpha\text{-GaF}_3$ [34] und $\beta\text{-GaF}_3$ [20] bekannt. In Analogie zu der von Herron verwendeten Nomenklatur wird die neue Phase mit $\eta\text{-GaF}_3$ bezeichnet.

Zur Bestimmung der Gitterkonstante wurde ein Diffraktogramm von $\eta\text{-GaF}_3$ mit Silicium als internem Standard aufgenommen. Das Diffraktogramm konnte kubisch-flächenzentriert indiziert werden. Der ermittelte Gitterparameter beträgt 10.04 Å. In Tabelle A.1 sind die kristallographischen Eigenschaften aller drei Trifluoridphasen mit Pyrochlorstruktur vergleichend dargestellt. Ein Bild der Struktur ist in Abbildung 2.2b gezeigt.

Tabelle A.1: Kristallographische Eigenschaften von Trifluoriden mit Pyrochlorstruktur

| | $\eta\text{-AlF}_3$ | $\eta\text{-FeF}_3$ | $\eta\text{-GaF}_3$ |
|--|---------------------|---------------------|---------------------|
| Kristallsystem | kubisch | kubisch | kubisch |
| Raumgruppe | $Fd\bar{3}m$ | $Fd\bar{3}m$ | $Fd\bar{3}m$ |
| Z | 16 | 16 | 16 |
| a , (Å) | 9.6225(1) | 10.325(2) | 10.0409(3) |
| V , (Å ³) | 890.97 | 1100.70 | 1012.32 |
| Dichte, (g/cm ⁻³) ^a | 2.504 | 2.724 | 3.325 |
| Quelle | [15] | [138] | diese Arbeit |

^a aus den Kristalldaten berechnet

Die Existenz der Phase η -GaF₃ bestätigt die wiederholt beobachtete strukturelle Ähnlichkeit von Aluminium- und Galliumverbindungen, wobei die Galliumverbindungen in der Regel größere Gitterparameter haben.

A.2 Galliumchlorid, -bromid und -iodid und Aluminiumiodid

Die Kristallstrukturen von GaBr₃ und GaI₃ waren bisher nicht bekannt. Im Zuge der Untersuchungen der Fluorierungsreaktionen an Galliumhalogeniden wurden diese Verbindungen synthetisiert, und es konnten dabei geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.

Die bisher bekannten kristallographischen Daten des GaCl₃ waren von relativ schlechter Qualität. [139] Die ursprüngliche Strukturlösung in der triklinen Raumgruppe $\bar{1}$ mit großen Gitterparametern ließ vermuten, dass die Symmetrie möglicherweise höher als triklin ist. Die neue Struktur konnte in der monoklinen Raumgruppe $C2/m$ gelöst werden. Während der Durchführung der kristallographischen Untersuchungen stellte sich heraus, dass die veröffentlichte Struktur des AlI₃ ebenfalls nicht korrekt war und für einen verzwilligten Kristall bestimmt wurde. [32] Aus diesem Grunde wurden die Strukturen von GaCl₃ und AlI₃ neu bestimmt. Einzelheiten zu den Strukturen siehe Ref. [33].

Die Strukturen von AlI₃, GaCl₃, GaBr₃ und GaI₃ konnten gelöst und verfeinert werden. Die kristallographischen Daten sind in Tabelle A.2 aufgeführt. Alle vier Stoffe bestehen im festen Zustand aus isolierten Molekülen M₂X₆, ein Strukturbild ist in Abbildung A.1 gezeigt. Die Lagesymmetrie im Kristall ist C_i . Bindungslängen und Bindungswinkel der M₂X₆-Moleküle der neu ermittelten Strukturen und der bereits bekannten, ebenfalls in einer dimeren molekularen Struktur kristallisierenden Verbindungen AlBr₃ und InI₃ sind in Tabelle A.3 aufgeführt. Bei allen Verbindungen sind die Bindungslängen zwischen Metall und verbrückendem Halogen deutlich größer als zwischen Metall und terminalem Halogen. Die Winkel in dem M₂X₂-Vierring weichen beträchtlich vom idealen Tetraederwinkel ab.

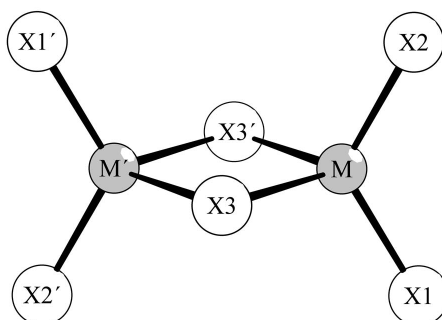
Die neu bestimmten Strukturen von AlI₃, GaBr₃ und GaI₃ sowie die bereits bekannten Strukturen von AlBr₃ und InI₃ sind zueinander isotyp. Die Anordnung der Halogenatome entspricht einer verzerrten kubisch dichtesten Packung. Die Metallatome befinden sich in Tetraederlücken.

GaCl₃ besitzt eine eigene, etwas offenere Struktur, in der die Ga₂Cl₆-Einheiten in Doppelschichten gepackt sind.

Interessanterweise ist das Volumen der Elementarzelle von AlI₃ *größer* als vom isotypen GaI₃, obwohl die Al-I-Bindungen *kürzer* als die Ga-I-Bindungen sind. Entsprechendes gilt für die entsprechenden Bromide. Das Volumen der Elementarzelle von InI₃ ist jedoch größer als die Volumina der isotypen GaI₃ und AlI₃.

Tabelle A.2: Kristallographische Eigenschaften von AlI_3 , GaCl_3 , GaBr_3 und GaI_3

| | AlI_3 | GaCl_3 | GaBr_3 | GaI_3 |
|--|----------------|-----------------|-----------------|----------------|
| Kristallsystem | monoklin | monoklin | monoklin | monoklin |
| Raumgruppe | $P2_1/c$ | $C2/m$ | $P2_1/c$ | $P2_1/c$ |
| Z | 4 | 4 | 4 | 4 |
| a , (Å) | 9.591(3) | 11.948(4) | 8.874(4) | 9.584(3) |
| b , (Å) | 6.069(2) | 6.855(3) | 5.637(2) | 6.084(2) |
| c , (Å) | 11.902(3) | 7.050(3) | 11.006(4) | 11.839(4) |
| β , (°) | 105.05(3) | 125.69(3) | 107.81(4) | 107.78(3) |
| V , (Å ³) | 658.7 | 469.3 | 524.2 | 657.3 |
| ρ , (g/cm ³) ^a | 4.111 | 2.494 | 3.921 | 4.551 |
| R_1 | 0.0464 | 0.0375 | 0.0563 | 0.0444 |
| wR_2 | 0.1007 | 0.1073 | 0.1248 | 0.1179 |

^a aus den Kristalldaten berechnet**Abbildung A.1:** Struktur des dimeren M_2X_6 -Moleküls mit C_i -Symmetrie.**Tabelle A.3:** Interatomare Distanzen (Å) und Bindungswinkel (°) der M_2X_6 -Moleküle.

| | AlBr_3 | AlI_3 | GaCl_3 | GaBr_3 | GaI_3 | InI_3 |
|---------------------------|-----------------|----------------|-----------------|-----------------|----------------|----------------|
| $d_{\text{M-X1}}$ | 2.188 | 2.459 | 2.111 | 2.259 | 2.492 | 2.641 |
| $d_{\text{M-X2}}$ | 2.202 | 2.460 | 2.095 | 2.261 | 2.492 | 2.642 |
| $d_{\text{M-X3}}$ | 2.378 | 2.656 | 2.297 | 2.462 | 2.681 | 2.838 |
| $d_{\text{M-X3'}}$ | 2.384 | 2.656 | 2.297 | 2.464 | 2.684 | 2.839 |
| $\angle_{\text{X1-M-X2}}$ | 121.45 | 120.5 | 122.23 | 122.76 | 121.52 | 125.08 |
| $\angle_{\text{M-X3-M'}}$ | 87.25 | 83.89 | 90.00 | 86.93 | 84.66 | 86.33 |
| Quelle | [32] | diese Arbeit | diese Arbeit | diese Arbeit | diese Arbeit | [38] |

Anhang B

Daten und Tabellen

Tabelle B.1: Spin-Hamilton-Operator $\hat{\mathcal{H}}$ des Elektronenspins für ein Teilchen mit Spin $5/2$ unter Berücksichtigung von Störungsparametern zweiter (D , E) und vierter (a , F) Ordnung. S_x , S_y und S_z sind die Komponenten des Spinoperator im natürlichen Achsensystem; S_ξ , S_η und S_ζ sind die Komponenten entlang der vierzähligen Achsen.

$$\begin{aligned}\hat{\mathcal{H}} = & \beta_e B g S + D \left[S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + E (S_x^2 - S_y^2) \\ & + \frac{a}{6} \left[S_\xi^4 + S_\eta^4 + S_\zeta^4 - \frac{1}{5} S(S+1)(3S^2 + 3S - 1) \right] \\ & + \frac{F}{180} \left[35S_z^4 - 30S(S+1)S_z^2 + 25S_z^2 - 6S(S+1) + 3S^2(S+1)^2 \right]\end{aligned}$$

Tabelle B.2: Standardisothermen in der reduzierten n -Form nach Lecloux ($x = p/p_s$). Fehlende Zwischenwerte wurden durch Interpolation bestimmt. ($m = 0.95$, $k = 4.18$)

$$\text{Für } x \leq 0.4 : n = \frac{kx}{1 - kx} \cdot \frac{1 - (m+1)(kx)^m + m(kx)^{m+1}}{1 + (c_{\text{BET}} - 1)kx - c_{\text{BET}}(kx)^{m+1}} \cdot c_{\text{BET}}$$

| x | n | x | n |
|------|-------|------|-------|
| 0.42 | 1.536 | 0.65 | 1.983 |
| 0.44 | 1.565 | 0.70 | 2.127 |
| 0.46 | 1.596 | 0.75 | 2.280 |
| 0.48 | 1.630 | 0.80 | 2.528 |
| 0.50 | 1.667 | 0.85 | 2.853 |
| 0.55 | 1.757 | 0.90 | 3.588 |
| 0.60 | 1.864 | 0.95 | 5.621 |

Tabelle B.3: Verwendete PDF-Referenzen

| Formel | PDF [133] | Formel | PDF [133] |
|--|-----------|--|-----------|
| $\alpha\text{-AlF}_3$ | 44-0231 | $\beta\text{-GaF}_3$ | 86-2410 |
| $\beta\text{-AlF}_3$ | 84-1672 | $\text{Al}(\text{F}, \text{OH})_3$ | 41-0380 |
| $\vartheta\text{-AlF}_3$ | 47-1659 | AlBr_3 | 77-1001 |
| $\alpha\text{-AlF}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ | 43-0436 | AlCl_3 | 22-0010 |
| $\beta\text{-AlF}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ | 35-0827 | $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ | 44-1473 |
| $\alpha\text{-GaF}_3$ | 45-0375 | $\alpha\text{-NH}_4\text{AlF}_4$ | 20-0077 |

$\eta\text{-AlF}_3$ ist isotyp zu $\text{Al}(\text{F}, \text{OH})_3$ (PDF 41-0380)

Tabelle B.4: Minimum-Geometrien der Moleküle OCF_2 , OCF_3^- , AlClF_2 , AlCl_2F , AlClF_3^- und $\text{AlCl}_2\text{F}_2^-$ (MP2/TZVPP). Längen in Å, Winkel in Grad.

| | Sy. | Daten | | | | | |
|-----------------------------|----------|--------------------|--------|-------------------|--------|----------------------------|--------|
| OCF_2 | C_{2v} | $d_{\text{O-C}}$ | 1.1741 | $d_{\text{F-C}}$ | 1.3138 | $\angle_{\text{O-C-F}}$ | 126.21 |
| OCF_3^- | C_{3v} | $d_{\text{O-C}}$ | 1.2149 | $d_{\text{F-C}}$ | 1.4227 | $\angle_{\text{O-C-F}}$ | 117.15 |
| AlClF_2 | C_{2v} | $d_{\text{Al-Cl}}$ | 2.0702 | $d_{\text{Al-F}}$ | 1.6446 | $\angle_{\text{Cl-Al-F}}$ | 120.45 |
| AlCl_2F | C_{2v} | $d_{\text{Al-Cl}}$ | 2.0730 | $d_{\text{Al-F}}$ | 1.6462 | $\angle_{\text{Cl-Al-F}}$ | 119.34 |
| AlClF_3^- | C_{3v} | $d_{\text{Al-Cl}}$ | 2.1835 | $d_{\text{Al-F}}$ | 1.6949 | $\angle_{\text{Cl-Al-F}}$ | 108.83 |
| $\text{AlCl}_2\text{F}_2^-$ | C_{2v} | $d_{\text{Al-Cl}}$ | 2.1726 | $d_{\text{Al-F}}$ | 1.6901 | $\angle_{\text{Cl-Al-Cl}}$ | 109.39 |
| | | | | | | $\angle_{\text{F-Al-F}}$ | 110.70 |

Tabelle B.5: Minimum-Geometrien der Moleküle MX_3 , MX_3F^- und MF_4^- (MP2/TZVPP). Längen in Å, Winkel in Grad.

| | Sy. | $d_{\text{M-X}}$ | | Sy. | $d_{\text{M-X}}$ | $d_{\text{M-F}}$ | $\angle_{\text{F-M-X}}$ |
|-----------------|----------|------------------|---------------------------|----------|------------------|------------------|-------------------------|
| AlF_3 | D_{3h} | 1.6432 | AlF_4^- | T_d | 1.7017 | | |
| AlCl_3 | D_{3h} | 2.0076 | AlCl_3F^- | C_{3v} | 2.1649 | 1.6868 | 109.52 |
| AlBr_3 | D_{3h} | 2.2253 | AlBr_3F^- | C_{3v} | 2.3209 | 1.6835 | 109.48 |
| AlI_3 | D_{3h} | 2.4539 | AlI_3F^- | C_{3v} | 2.5575 | 1.6820 | 109.28 |
| GaF_3 | D_{3h} | 1.7256 | GaF_4^- | T_d | 1.7890 | | |
| GaCl_3 | D_{3h} | 2.1094 | GaCl_3F^- | C_{3v} | 2.1957 | 1.7814 | 108.88 |
| GaBr_3 | D_{3h} | 2.2478 | GaBr_3F^- | C_{3v} | 2.3370 | 1.7801 | 108.71 |
| GaI_3 | D_{3h} | 2.4596 | GaI_3F^- | C_{3v} | 2.5536 | 1.7815 | 108.18 |
| InF_3 | D_{3h} | 1.8236 | InF_4^- | T_d | 1.8821 | | |
| InCl_3 | D_{3h} | 2.2656 | InCl_3F^- | C_{3v} | 2.3502 | 1.8694 | 109.57 |
| InBr_3 | D_{3h} | 2.4105 | InBr_3F^- | C_{3v} | 2.4997 | 1.8677 | 109.55 |
| InI_3 | D_{3h} | 2.6249 | InI_3F^- | C_{3v} | 2.7198 | 1.8694 | 109.18 |

Tabelle B.6: Minimum-Energien der einzelnen Teilchen (in Hartree, MP2/TZVPP).

| Teilchen | Sy. | $E(\text{SCF})$ | $E(\text{MP2})$ | $E(\text{ges})$ |
|---|----------|------------------|-----------------|------------------|
| OCF ₂ | C_{2v} | -311.7534789038 | -0.9472370850 | -312.7007159888 |
| AlF ₃ | D_{3h} | -540.6104885231 | -0.9945192740 | -541.6050077971 |
| AlClF ₂ | C_{2v} | -900.6372367394 | -0.9996397654 | -901.6368765048 |
| AlCl ₂ F | C_{2v} | -1260.6634080620 | -1.0057418670 | -1261.6691499290 |
| AlCl ₃ | D_{3h} | -1620.6890582110 | -1.0128471664 | -1621.7019053774 |
| AlBr ₃ | D_{3h} | -7959.3974195290 | -1.2127948976 | -7960.6102144266 |
| AlI ₃ | D_{3h} | -275.6817411622 | -0.5799391655 | -276.2616803277 |
| GaF ₃ | D_{3h} | -2221.8297616030 | -1.1788180652 | -2223.0085796682 |
| GaCl ₃ | D_{3h} | -3301.9697219050 | -1.1975675095 | -3303.1672894145 |
| GaBr ₃ | D_{3h} | -9640.6906487840 | -1.3986869476 | -9642.0893357316 |
| GaI ₃ | D_{3h} | -1956.9881735160 | -0.7660364029 | -1957.7542099189 |
| InF ₃ | D_{3h} | -300.4020676653 | -0.8842920018 | -301.2863596671 |
| InCl ₃ | D_{3h} | -1380.5318876080 | -0.8910892536 | -1381.4229768616 |
| InBr ₃ | D_{3h} | -7719.2570749120 | -1.0863759160 | -7720.3434508280 |
| InI ₃ | D_{3h} | -35.5602364254 | -0.4503407699 | -36.0105771953 |
| OCF ₃ ⁻ | C_{3v} | -411.2823493936 | -1.2484904066 | -412.5308398002 |
| AlF ₄ ⁻ | T_d | -640.2530268548 | -1.2867334123 | -641.5397602671 |
| AlClF ₃ ⁻ | C_{3v} | -1000.2837377160 | -1.2918977755 | -1001.5756354915 |
| AlCl ₂ F ₂ ⁻ | C_{2v} | -1360.3125037940 | -1.2981527443 | -1361.6106565383 |
| AlCl ₃ F ⁻ | C_{3v} | -1720.3397663280 | -1.3054663765 | -1721.6452327045 |
| AlBr ₃ F ⁻ | C_{3v} | -8059.0515405370 | -1.5042481154 | -8060.5557886524 |
| AlI ₃ F ⁻ | C_{3v} | -375.3382016250 | -0.8699005476 | -376.2081021726 |
| GaF ₄ ⁻ | T_d | -2321.4603087570 | -1.4711841639 | -2322.9314929209 |
| GaCl ₃ F ⁻ | C_{3v} | -3401.5963218990 | -1.4909123049 | -3403.0872342039 |
| GaBr ₃ F ⁻ | C_{3v} | -9740.3170443490 | -1.6914355731 | -9742.0084799221 |
| GaI ₃ F ⁻ | C_{3v} | -2056.6128013500 | -1.0570710910 | -2057.6698724410 |
| InF ₄ ⁻ | T_d | -400.0383732481 | -1.1736645894 | -401.2120378375 |
| InCl ₃ F ⁻ | C_{3v} | -1480.1684239840 | -1.1835248700 | -1481.3519488540 |
| InBr ₃ F ⁻ | C_{3v} | -7818.8926237010 | -1.3790806108 | -7820.2717043118 |
| InI ₃ F ⁻ | C_{3v} | -135.1924096671 | -0.7427048719 | -135.9351145390 |

Literaturverzeichnis

- [1] KEMNITZ, E. ; MENZ, D.-H.: Fluorinated Metal Oxides and Fluorides as Heterogeneous Catalysts. In: *Prog. Solid State Chem.* 26 (1998), S. 97–153
- [2] TANABE, K. ; HÖLDERLICH, W. F.: Industrial application of solid acid-base catalysts. In: *Appl. Cat. A* 181 (1999), S. 399–434
- [3] WILSON, K. ; CLARK, J. H.: Solid acids and their use as environmentally friendly catalysts in organic synthesis. In: *Pure Appl. Chem.* 72 (2000), S. 1313–1319
- [4] KEMNITZ, E. ; WINFIELD, J. M.: Fluoride Catalysts: Their Application to Heterogeneous Catalytic Fluorination and Related Processes. In: NAKAJIMA, T. (Hrsg.) ; ŽEMVA, B. (Hrsg.) ; TRESSAUD, A. (Hrsg.): *Advanced Inorganic Fluorides: Synthesis, Characterization and Applications*. Amsterdam : Elsevier Science S. A., 2000, Kapitel 12, S. 367–401
- [5] SIEVERT, A. C. ; KRESPAN, C. G. ; WEIGERT, F. J.: *Process for Chlorofluoropropanes*. 1992. – US Patent 5,157,171 (DuPont Co.)
- [6] KRESPAN, C. G.: *Process for Production of Polyfluoroolefins*. 1992. – US Patent 5,162,594 (DuPont Co.)
- [7] KRESPAN, C. G. ; PETROV, V. A.: The Chemistry of Highly Fluorinated Carbocations. In: *Chem. Rev.* 96 (1996), S. 3269–3301
- [8] U.S. Environmental Protection Agency: *Protection of Stratospheric Ozone*. Washington D.C., June 1999. – Federal Register 40 CFR Part 82, Vol. 64, No. 109, p. 30410–30415
- [9] PETROV, V. A. ; DAVIDSON, F. ; SMART, B. E.: A New Synthesis of Fluorinated Oxetanes. In: *J. Org. Chem.* 60 (1995), S. 3419–3422
- [10] KRESPAN, C. G. ; DIXON, D. A.: Fluoroolefin Condensation Catalyzed by Aluminum Chlorofluoride. In: *J. Fluorine Chem.* 77 (1996), S. 117–126
- [11] PETROV, V. A. ; KRESPAN, C. G. ; SMART, B. E.: Electrophilic Reactions of Fluorocarbons Under the Action of Aluminum Chlorofluoride, A Potent Lewis Acid. In: *J. Fluorine Chem.* 77 (1996), S. 139–142
- [12] PETROV, V. A. ; KRESPAN, C. G. ; SMART, B. E.: Isomerization of Halopolyfluoroalkanes by The Action of Aluminum Chlorofluoride. In: *J. Fluorine Chem.* 89 (1998), S. 125–130

- [13] PETROV, V. A. ; KRESPAN, C. G.: Addition of Some Unreactive Fluoroalkanes to Tetrafluoroethylene. Direct catalytic synthesis of *F*-butene-2. In: *J. Fluorine Chem.* 102 (2000), S. 199–204
- [14] BULOUE, A. ; LEBLE, A. ; HEWAT, A. W.: NH_4AlF_4 : Determination of the Ordered and Disordered Structures by Neutron Powder Profile Refinement. In: *Mat. Res. Bull.* 17 (1982), S. 391–397
- [15] HERRON, N. ; THORN, D. L. ; HARLOW, R. L. ; JONES, G. A. ; PARISE, J. B. ; FERNANDEZ-BACA, J. A. ; VOGT, T.: Preparation and Structural Characterization of Two New Phases of Aluminum Trifluoride. In: *Chem. Mater.* 7 (1995), S. 75–83
- [16] BENTRUP, U. ; LEBAIL, A. ; DUROAY, H. ; FOURQUET, J. L.: Polymorphism of CsAlF_4 . Synthesis and structure of two new crystalline forms. In: *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 29 (1992), S. 371–381
- [17] LOESCH, R. ; HEBECKER, C.: Darstellung und Kristallstruktur von CsAlF_4 . In: *Z. Naturforsch. B* 34 (1979), S. 131–134
- [18] WEIL, M. ; KUBEL, F.: Single-Crystal Growth and Classification of EuAlF_5 and Solid Solutions $M(\text{II})_{1-x}\text{Eu}_x\text{AlF}_5$ ($M=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) within the Structural Family of Tetragonal $M(\text{II})M(\text{III})\text{F}_5$ Compounds. In: *J. Solid State Chem.* 164 (2002), S. 150–156
- [19] DANIEL, P. ; BULOUE, A. ; ROSEAU, M. ; NOUET, J. ; FOURQUET, J. L. ; LEBLANC, M. ; BURRIEL, R.: A study of the structural phase transition in AlF_3 : X-ray powder diffraction, differential scanning calorimetry (DSC) and Raman scattering investigations of the lattice dynamics and phonon spectrum. In: *J. Phys.: Condens. Matter* 2 (1990), S. 5663–5577
- [20] LEBAIL, A. ; JACOBONI, C. ; LEBLANC, M. ; PAPE, R. de ; ; DUROY, H. ; FOURQUET, J. L.: Crystal Structure of the Metastable Form of Aluminum Trifluoride $\beta\text{-AlF}_3$ and the Gallium and Indium Homologs. In: *J. Solid State Chem.* 77 (1988), S. 96–101
- [21] LEBAIL, A. ; FOURQUET, J. L. ; BENTRUP, U.: $t\text{-AlF}_3$: Crystal Structure Determination from X-ray Powder Diffraction Data. A New MX_3 Corner-Sharing Octahedra 3D Network. In: *J. Solid State Chem.* 199 (1992), S. 151–159
- [22] CHUPAS, P. J. ; CHAUDHURI, S. ; HANSON, J. C. ; QUI, X. ; LEE, P. L. ; SHASTRI, S. D. ; BILLINGE, S. J. L. ; GREY, C. P.: Probing Local and Long-Range Structure Simultaneously: An In Situ Study of the High-Temperature Phase Transition of $\alpha\text{-AlF}_3$. In: *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004), S. 4756–4757
- [23] FOURQUET, J. L. ; RIVIERE, M. ; LEBAIL, A. ; NYGREN, M. ; GRINS, J.: Crystal structure and protonic conductivity of pyrochlore phases $\text{Al}_2((\text{OH})_{1-x}\text{F}_x)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{Al}_2((\text{OH})_{1-x}\text{F}_x)_6$ ($x = 0.5$). In: *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 25 (1988), S. 535–540
- [24] JACOBONI, C. ; LEBLE, A. ; ROUSSEAU, J. J.: Determination precise de la structure de la chiolite $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ et etude par R.P.E. de $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}:\text{Cr}^{3+}$. In: *J. Solid State Chem.* 36 (1981), S. 297–304

- [25] ADAMCZYK, B. ; TROYANOV, S. I. ; SCHNEIDER, M. ; KEMNITZ, E.: Synthese, Kristallstruktur und thermischer Abbau von Fluoroaluminaten der Zusammensetzung $(\text{NH}_4)[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{AlF}_6]$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Ni}$), $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{AlF}_5(\text{H}_2\text{O})]$ und $(\text{PyH})_4[\text{Al}_2\text{F}_{10}] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$. In: *Z. Anorg. Allg. Chem.* 626 (2000), S. 2543–2548
- [26] HERRON, N. ; THORN, D. L. ; HARLOW, R. L. ; DAVIDSON, F.: Organic Cation Salts of the Tetrafluoroaluminate Anion. Yes, It Does Exist, and Yes, It Is Tetrahedral. In: *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993), S. 3028–3029
- [27] HERRON, N. ; HARLOW, R. L. ; THORN, D. L.: Novel Coordination Geometries in Fluoroaluminate Salts. In: *Inorg. Chem.* 32 (1993), S. 2985–2986
- [28] FERBINTEANU, M. ; ROESKY, H. W. ; CIMPOESU, F. ; ATANASOV, M. ; KÖPKE, S. ; HERBST-IRMER, R.: New Synthetic and Structural Aspects in the Chemistry of Alkylaluminium Fluorides. The Mutual Influence of Hard and Soft Ligands and the Hybridization as Rigorous Structural Criterion. In: *Inorg. Chem.* 32 (2001), S. 4947–4955
- [29] GROSS, U.: *unveröffentlichte Resultate*
- [30] GROSS, U. ; MÜLLER, D. ; KEMNITZ, E.: Koordinationsgeometrie des diskreten Pentafluoroaluminat-Anions, $[\text{AlF}_5]^{2-}$. In: *Angew. Chem.* 115 (2003), S. 2730–2733
- [31] TROYANOV, S. I.: Crystal Structure of Titanium(II) Tetrachloroaluminate and Refinement of the Crystal Structure of Aluminum Trichloride. In: *Zhur. Neorg. Khim.* 37 (1992), S. 266–272
- [32] TROYANOV, S. I.: Crystal Structure of Aluminum Tribromide and Triiodide. In: *Zhur. Neorg. Khim.* 39 (1994), S. 552–555. – (*Russ. J. Inorg. Chem.*, S. 526–529)
- [33] TROYANOV, S. I. ; KRAHL, T. ; KEMNITZ, E.: Crystal Structures of GaX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) and AlI_3 . In: *Z. Kristallogr.* 219 (2004), S. 88–92
- [34] ROSS, M. ; MEYER, G.: Refinement of the crystal structure of gallium trifluoride, GaF_3 . In: *Z. Kristallogr.* 3 (2001), S. 18
- [35] HOPPE, R. ; KISSEL, D.: Zur Kenntnis von AlF_3 und InF_3 . In: *J. Fluorine Chem.* 24 (1982), S. 327–340
- [36] SEYED SADJADI, M. A. ; VITSE, P.: Données cristallographiques du composé InCl_3 . In: *J. Appl. Cryst.* 11 (1978), S. 292
- [37] STAFFEL, T. ; MEYER, G.: In_5Br_7 , the second mixed-valence $\text{In(I)}\text{--}\text{In(II)}$ bromide: $\text{In(I)}_3(\text{In(II)}_2\text{Br}_6)\text{Br}$. In: *Z. Anorg. Allg. Chem.* 563 (1988), S. 27–37
- [38] FORRESTER, J. D. ; ZALKIN, A. ; TEMPLETON, D. H.: Crystal and Molecular Structure of Indium(III) Iodide (In_2I_6). In: *Inorg. Chem.* 3 (1964), S. 63–67
- [39] HOLLEMAN, A. F. ; WIBERG, E. ; WIBERG, N.: *Holleman–Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. 100. Berlin : Walter de Gruyter & Co., 1985. – ISBN 3–11–007511–3
- [40] GUTZOW, I. ; SCHMELZER, J.: *The Vitreous State*. Berlin, Heidelberg : Springer-Verlag, 1995. – ISBN 0–540–59087–0

- [41] KRAHL, T. ; STÖSSER, R. ; KEMNITZ, E. ; SCHOLZ, G. ; FEIST, M. ; SILLY, G. ; BUZARÉ, J.-Y.: Structural Insights into Aluminum Chlorofluoride (ACF). In: *Inorg. Chem.* 42 (2003), S. 6474–6483
- [42] MENZ, D. H. ; BENTRUP, U.: Thermische Zersetzung von Ammoniumfluoroaluminaten in selbsterzeugter Atmosphäre. In: *Z. Anorg. Allg. Chem.* 576 (1989), S. 186–196
- [43] ZIEGLER, K. ; KÖSTER, R.: Metallorganische Verbindungen XXIV. Organo-Aluminium-Fluoride. In: *Liebigs Ann. Chem.* 608 (1957), S. 1–7
- [44] KÖSTER, R.: Borverbindungen I. Darstellung von Bortrialkylen und ihre Reaktionen mit Olefinen. In: *Liebigs Ann. Chem.* 618 (1958), S. 31–43
- [45] TAUBE, R. ; LANGLOTZ, J. ; MÜLLER, G. ; MÜLLER, J.: Complex catalysis 39. Supported catalysts from C₁₂-allylnickel(II) complexes [Ni(C₁₂H₁₉)X (X = SbF₆, O₃SCF₃) and amorphous aluminum fluoride in toluene as model catalysts for the industrial catalyst system nickel bis(octanoate)/boron trifluoride etherate (BF₃·OEt₂)/triethylamin for 1,4-*cis*-polymerisation of butadiene. In: *Makromol. Chem.* 194 (1993), S. 1273–1288
- [46] DELATTRE, J. L. ; CHUPAS, P. J. ; GREY, C. P. ; STACY, A. M.: Plasma-Fluorination Synthesis of High Surface Area Aluminum Trifluoride from an Zeolite Precursor. In: *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001), S. 5364–5365
- [47] KEMNITZ, E. ; GROSS, U. ; RÜDIGER, S.: *Method for the preparation of amorphous metal fluorides*. 2004. – EP Patent 1 440 939 (Humboldt-Universität Berlin)
- [48] KEMNITZ, E. ; GROSS, U. ; RÜDIGER, S. ; SHEKAR, C. S.: Amorphous Metal Fluorides with extraordinary high surface areas. In: *Ang. Chem. Int. Ed.* 42 (2003), S. 4251–4254
- [49] RÜDIGER, S. K. ; GROSS, U. ; FEIST, M. ; PRESCOTT, H. A. ; SHEKAR, S. C. ; TROYANOV, S. I. ; KEMNITZ, E.: Non-aqueous synthesis of high surface area aluminium fluoride – a mechanistic investigation. In: *J. Mater. Chem.* 15 (2005), S. 588–597
- [50] HERRON, N. ; FARNETH, W. E.: The Design and Synthesis of Heterogeneous Catalysis Systems. In: *Adv. Mater.* 8 (1999), S. 959–968
- [51] OKUHARA, K.: Reaction of 1,1,2-Trichloro-1,2,2-trifluoroethane and other Fluorohalocarbons with Aluminum Halides in the Presence and Absence of Additives. Distinction in Carbenium Ion Character and Reaction Conditions between Substitution and Isomerization. In: *J. Org. Chem.* 43 (1978), S. 7245–7249
- [52] AOYAMA, H. ; KOYAMA, S.: *Process for Preparing Fluorinated Compounds*. 1994. – US Patent 5,326,913 (Daikin Ltd.)
- [53] KRESPAN, C. G. ; PETROV, V. A. ; SMART, B. E.: *Chlorofluorocarbon Isomerization*. 1995. – US Patent 5,416,246 (DuPont Co.)
- [54] PETROV, V. A. ; SMART, B. E.: *Process for the preparation of fluoroketones*. 1995. – US Patent 5,457,238 (DuPont Co.)
- [55] SIEVERT, A. C. ; NAPPA, M. J.: *Process for fluorinated propanes and pentanes*. 1996. – US Patent 5,488,189 (DuPont Co.)

- [56] PETROV, V. A. ; SMART, B. E.: *Process for preparing polyfluorooxetanes*. 1996. – US Patent 5,519,151 (DuPont Co.)
- [57] PETROV, V. A. ; RESNICK, P. R.: *Monomer precursor isomerization*. 1996. – US Patent 5,523,422 (DuPont Co.)
- [58] KRESPAN, C. G. ; PETROV, V. A.: *Process for the preparation of fluoroolefins*. 1999. – US Patent 5,929,293 (DuPont Co.)
- [59] NAPPA, M. J. ; SIEVERT, A. C.: *Perhalofluorinated butanes and hexanes*. 2000. – US Patent 6,066,768 (DuPont Co.)
- [60] PETROV, V. A.: *Halogenated hydrocarbons containing fluorine and processes for their manufacture*. 2000. – US Patent 6,156,943 (DuPont Co.)
- [61] SIEVERT, A. C. ; NAPPA, M. J.: *Process for the preparation of fluoroolefins*. 2001. – US Patent 6,229,058 (DuPont Co.)
- [62] CHRISTE, K. O. ; DIXON, D. A. ; MCLEMORE, D. ; WILSON, W. W. ; SHEEHY, J. A. ; BOATZ, J. A.: On a quantitative scale for Lewis acidity and recent progress in polynitrogen chemistry. In: *J. Fluorine Chem.* 101 (2000), S. 151–153
- [63] CRAMER, C. J.: *Essentials of Computational Chemistry: Theorie and Models*. New York : John Wiley & Sons, 2002. – ISBN 0-471-48552-7
- [64] BINNEWIES, M. ; MIELKE, E.: *Thermochemical Data of Elements and Compounds*. Weinheim : Wiley-VCH, 1999. – ISBN 3-527-29775-8
- [65] *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, System Nr. 14, Kohlenstoff*. Bd. D2. Springer-Verlag, 1974. – ISBN 3-540-93108-2
- [66] Kapitel 15. In: MÜLLER, U.: *Anorganische Strukturchemie*. 3. Stuttgart, Germany : Teubner-Verlag, 1996. – ISBN 3-519-23512-9
- [67] BONDAM, J.: The Infrared Absorption Spectra of a Number of Sodium Fluoroaluminates in the Wavenumber Region Between 500 and 800 cm⁻¹. In: *Acta Chem. Scand.* 25 (1971), S. 3271–3276
- [68] SIEBERT, H.: *Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie*. Springer-Verlag, 1966
- [69] VEGA, A. J.: Quadrupolar Nuclei in Solids. In: GRANT, D. M. (Hrsg.) ; HARRIS, R. K. (Hrsg.): *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance* Bd. 6. Chichester : John Wiley & Sons, 1996, S. 3869–3889
- [70] MASSIOT, D. ; FAYON, F. ; CAPRON, M. ; KING, I. ; CALVÉ, S. L. ; ALONSO, B. ; DURAND, J.-O. ; BUJOLI, B. ; GAN, Z. ; HOATSON, G.: Modelling one- and two-dimensional Solid State NMR spectra. In: *Magn. Reson. Chem.* 40 (2002), S. 70–76
- [71] BUREAU, B. ; SILLY, G. ; BUZARÉ, J.-Y. ; EMERY, J.: Superposition model for ¹⁹F isotropic chemical shift in ionic fluorides: From basic metal fluorides to transition metal fluoride glasses. In: *Chem. Phys.* 249 (1999), S. 89–104

- [72] BODY, M. ; SILLY, G. ; LEGEIN, C. ; BUZARÉ, J.-Y.: Correlation between ^{19}F environment and isotropic chemical shift in barium and calcium fluoroaluminates. In: *Inorg. Chem.* 43 (2004), S. 2474–2485
- [73] CHUPAS, P. J. ; GREY, C. P.: Surface Modification of fluorinated aluminas: Application of solid state NMR spectroscopy to the study of acidity and surface structure. In: *J. Catal.* 224 (2004), S. 69–79
- [74] CZJZEK, G. ; FINK, J. ; GÖTZ, F. ; SCHMIDT, H. ; COEY, J. M. D. ; REBOUILLAT, J.-P. ; LIÉNARD, A.: Atomic coordination and the distribution of electric field gradients in amorphous solids. In: *Phys. Rev. B* 23 (1981), S. 2513–2530
- [75] CZJZEK, G.: Distribution of nuclear quadrupole splittings of ^{57}Fe in amorphous ferric fluorides: Structural implications. In: *Phys. Rev. B* 25 (1982), S. 4908–4910
- [76] SCHOLZ, G. ; STÖSSER, R. ; KLEIN, J. ; SILLY, G. ; BUZARÉ, J.-Y. ; LALIGANT, Y. ; ZIEMER, B.: Local structural orders in nanostructured Al_2O_3 prepared by high-energy ball milling. In: *J. Phys.: Condens. Matter* 14 (2002), S. 2101–2117
- [77] TEO, B. K.: *EXAFS: Basic principles and data analysis*. New York : Springer-Verlag, 1986. – ISBN 0–387–15833–2
- [78] WEIL, J. A. ; BOLTON, J. R. ; WERTZ, J. E.: *Electron Paramagnetic Resonance*. New York : John Wiley & Sons, 1994. – ISBN 0–471–57234–9
- [79] PILBROW, J. R.: *Transition Ion Electron Paramagnetic Resonance*. New York : Oxford University Press, 1990. – ISBN 0–19–855214–9
- [80] SCHOLZ, G. ; STÖSSER, R. ; KROSSNER, M. ; KLEIN, J.: A simplified approach to determine statistical distributions of spin-coupling parameters. In: *Appl. Magn. Reson.* 21 (2001), S. 105–123
- [81] BANG, G. ; SPERLICH, G. ; BECKER, W.-J.: Electron spin resonance on $\text{AlCl}_3\text{:Fe}^{3+}$. In: *Phys. Stat. Sol.* 41 (1970), S. 369–374
- [82] STÖSSER, R. ; SCHOLZ, G.: ESR evidence of order/disorder transitions in solids caused by dehydration. In: *Appl. Magn. Reson.* 12 (1997), S. 167–181
- [83] SCHOLZ, G. ; STÖSSER, R. ; MOMAND, J. A. ; ZEHL, A. ; KLEIN, J.: Aluminiumfluorid als Speicher für atomaren Wasserstoff. In: *Angew. Chem.* 112 (2000), S. 2570–2573
- [84] SCHOLZ, G. ; STÖSSER, R.: Atomic hydrogen as spinprobe in thermally and mechanically activated materials. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4 (2002), S. 5448–5457
- [85] STÖSSER, R. ; PRITZE, B. ; ABRAHAM, W. ; DREHER, B. ; KREYSIG, D.: EPR-Untersuchungen zur Photolyse halogener organischer Verbindungen. I: Reine Phasen halogener Verbindungen (CBr_4 , CHBr_3 , CCl_4 , CHCl_3). In: *J. prakt. Chem.* 327 (1985), S. 310–316
- [86] *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, System Nr. 35, Aluminium*. Bd. B. Weinheim : Verlag Chemie G.m.b.H., 1933

- [87] LECLOUX, A. J.: Texture of Catalysts. In: ANDERSON, J. R. (Hrsg.) ; BOUDART, M. (Hrsg.): *Catalysis – Science and Technology* Bd. 2. Berlin : Akademie-Verlag, 1983, S. 171–230
- [88] LERCHER, J. A. ; GRÜNDLING, C. ; EDER-MIRTH, G.: Infrared studies of the surface acidity of oxides and zeolithes using adsorbed probe molecules. In: *Cat. Tod.* 27 (1996), S. 353–376
- [89] SOJKA, Z. ; CHE, M.: EPR Techniques Applied to the Study of Chemistry and Catalysis on Oxide Surfaces. In: *Appl. Magn. Reson.* 20 (2001), S. 433–456
- [90] BRUNAUER, S. ; EMMET, P. H. ; TELLER, E.: Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. In: *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938), S. 309–319
- [91] LECLOUX, A. ; PIRARD, J. P.: The importance of Standard Isotherms in the Analysis of Adsorption Isotherms for Determining the Porous Texture of Solids. In: *J. Colloid Interface Sci.* 70 (1979), S. 265–281
- [92] LIPPENS, B. C. ; BOER, J. H.: Studies on Pore Systems in Catalysts V. The *t* Method. In: *J. Catal.* 4 (1965), S. 319–323
- [93] SING, K. S. W.: Empirical method for analysis of adsorption isotherms. In: *Chem. Ind. (London)* (1968), S. 1520–1521
- [94] BOER, J. H. ; LIPPENS, B. C.: Studies on Pore Systems in Catalysts II. The Shapes of Pores in Aluminum Oxide Systems. In: *J. Catal.* 3 (1964), S. 38–43
- [95] BOER, J. H.: The Shapes of Capillaries. In: EVERETT, D. H. (Hrsg.) ; STONE, F. S. (Hrsg.): *The Structure and Properties of Porous Materials*. London : Butterworths, 1958, S. 68–94
- [96] GARDNER, L. ; KRUK, M. ; JARONIEC, M.: Reference Data for Argon Adsorption on Graphitized and Nongraphitized Carbon Blacks. In: *J. Phys. Chem. B* 105 (2001), S. 12516–12523
- [97] MIKHAIL, R. S. ; BRUNAUER, S. ; BODOR, E. E.: Investigation of a Complete Pore Structure Analysis. I. Analysis of Micropores. In: *J. Colloid Interface Sci.* 26 (1968), S. 45–53
- [98] WEBB, P. A. ; ORR, C.: *Analytical Methods in Fine Particle Technology*. 1. Norcross, GA, U.S.A. : Micromeritics Instrument Corporation, 1997. – ISBN 0–9656783–0–X
- [99] BARRET, E. P. ; JOYNER, L. G. ; HALENDA, P. P.: The Determination of Pore Volumes and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. In: *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951), S. 373–380
- [100] HUNTER, E. P. ; LIAS, S. G.: Proton Affinity Evaluation. Version: March 2003. <http://webbook.nist.gov/chemistry/>. In: LINDSTROM, P. J. (Hrsg.) ; MALLARD, W. G. (Hrsg.): *NIST Chemistry Webbook, NIST Standard Reference Database Number 69*. National Institute of Standard and Technology
- [101] KNÖZINGER, H. ; KRIETENBRINK, H.: Infrared Spectroscopic Study of the Adsorption of Nitriles on Aluminium Oxide. In: *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 71 (1975), S. 2421–2430

- [102] PARRY, E. A.: An Infrared Study of Pyridine Adsorbed on Acidic Solids. Characterization of Surface Acidity. In: *J. Catal.* 2 (1963), S. 371–379
- [103] SEO, J.-S. ; KIM, K.-W. ; CHO, H.G.: Solvation of AlCl_3 in deuterated acetonitrile studied by means of vibrational spectroscopy. In: *Spectrochim. Acta A* 59 (2003), S. 477–486
- [104] SCOKART, P. O. ; ROUXHET, P. G.: Comparison of Acid-Base Properties of Various Oxides and Chemically Treated Oxides. In: *J. Colloid Interface Sci.* 86 (1982), S. 96–104
- [105] PLATERO, E. E. ; MENTRUIT, M. P. ; MORTERRA, C.: Fourier Transform Infrared Spectroscopy of CD_3CN Adsorbed on Pure and Doped γ -Alumina. In: *Langmuir* 15 (1999), S. 5079–5087
- [106] VIMONT, A. ; LAVALLEY, J. C. ; SAHIBED-DINE, S. ; AREÁN, C. O. ; DELGADO, M. R. ; DATURI, M.: Infrared Study on the Surface Properties of γ -Gallium Oxide as Compared to Those of γ -Alumina. In: *J. Phys. Chem. B* 109 (2005), S. 9656–9664
- [107] SCOKART, P. O. ; DECLERCK, F. D. ; SEMPELS, R. E. ; ROUXHET, P. G.: Evolution of the Acidic Properties of Silica-Alumina Gels as a Function of Chemical Composition: Infrared Approach. In: *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 73 (1977), S. 359–371
- [108] v. AHSEN, B. ; BLEY, B. ; PROEMMEL, S. ; WARTCHOW, R. ; WILLNER, H. ; AUBKE, F.: Synthesen und Schwingungsspektren der homoleptischen Acetonitrilkomplex-Kationen $[\text{Au}(\text{NCCH}_3)_2]^+$, $[\text{Pd}(\text{NCCH}_3)_2]^{2+}$, $[\text{Pt}(\text{NCCH}_3)_2]^{2+}$ und des Adduktes $\text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{SbF}_5$. Kristallstrukturdaten der Salze $[\text{M}(\text{NCCH}_3)_2][\text{SbF}_6]_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$, $\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$. In: *Z. Anorg. Allg. Chem.* 624 (1998), S. 1225–1234
- [109] HESS, A. ; KEMNITZ, E.: Characterization of Catalytically Active Sites on Aluminum Oxides, Hydroxyfluorides, and Fluorides in Correlation with Their Catalytic Behavior. In: *J. Catal.* 149 (1994), S. 449–457
- [110] LOZOS, G. P. ; HOFFMAN, B. M.: Electron Paramagnetic Resonance of a Nitroxide Adsorbed on Silica, Silica-Alumina, Alumina, and Decationated Zeolites. In: *J. Phys. Chem.* 78 (1974), S. 2110–2116
- [111] COSTER, D. J. ; BENDADA, A. ; CHEN, F. R. ; FRIPIAT, J. J.: Relationship between the Scaling of the Acid Strength of Lewis Sites by EPR and NMR Probes. In: *J. Catal.* 140 (1993), S. 497–509
- [112] Wissenschaftlicher Gerätebau Berlin-Adlershof: *Programm COMPAR, Software des ESR-Spektrometers ERS 300*
- [113] MERCIER, H. P. A. ; MORAN, M. D. ; SCHROBILGEN, G. J. ; SUONTAMO, R. J.: Energetics of hydride and electron pair attachment to $\text{EX}_3^{0/+}$ ($\text{E} = \text{B}, \text{C}, \text{Al}, \text{Si}$ and $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) and the study of bonding trends among $\text{EX}_3^{0/+}$, $\text{EX}_3^{2-/-}$, and $\text{EX}_3\text{H}^{-/0}$ by the use of ELF and NBO analysis. In: *J. Fluorine Chem.* 125 (2004), S. 1563–1578
- [114] CHILDS, R. F. ; MULHOLLAND, D. L. ; NIXON, A.: The Lewis acid complexes of α, β -unsaturated carbonyl and nitrile compounds. A nuclear magnetic resonance study. In: *Can. J. Chem.* 60 (1982), S. 801–808

- [115] LASZLO, P. ; TESTON, M.: Determination of the Acidity of Lewis Acids. In: *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990), S. 8750–8754
- [116] SCHOLZ, G. ; SCHÖFFEL, K. ; JENSEN, V. R. ; BACHE, Ø. ; YSTENES, M.: Vibrational frequencies of AlF_3 . An ab initio MO study evaluating different methods on a tricky case. In: *Chem. Phys. Lett.* 230 (1994), S. 196–202
- [117] YSTENES, B. K. ; YSTENES, M. ; SCHOLZ, G.: Ab initio quantum chemical mechanical vibrational analysis of planar AX_3 molecules (A is Al, Ga, In; X is F, Cl, Br, I). In: *Spectrochim. Acta A* 51 (1995), S. 2481–2489
- [118] TIMOSHKIN, A. Y. ; SUVOROV, A. V. ; BETTINGER, H. F. ; SCHAEFER III, H. F.: Role of the Terminal Atoms in the Donor–Acceptor Complexes $\text{MX}_3\text{--D}$ (M = Al, Ga, In; X = F, Cl, Br, I; D = YH_3 , YX_3 , X^- ; Y = N, P, As). In: *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999), S. 5687–5699
- [119] BESTE, A. ; KRÄMER, O. ; GERHARD, A. ; FRENKING, G.: The Lewis Basicity of Diaminocarbe – A Theoretical Study of Donor–Acceptor Complexes of $\text{C}(\text{NH}_2)_2$, NH_3 and CO with the Lewis Acids EF_3 and ECl_3 (E = B, Al, Ga, In), TiF_4 and TiCl_4 . In: *Eur. J. Inorg. Chem.* (1999), S. 2037–2045
- [120] BOUTALIB, A.: Comparative G2(MP2) molecular orbital study of X_3AlYH_3 (X = F, Cl, Br; Y = N, P, As) donor-acceptor complexes. In: *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* 623 (2003), S. 121–126
- [121] FRENKING, G. ; FAU, S. ; MARCHAND, C. M. ; GRÜTZMACHER, H.: The π -Donor Ability of the Halogens in Cations and Neutral Molecules. A Theoretical Study of AX_3^+ , AH_2X^+ , YX_3 , and YH_2X (A = C, Si, Ge, Sn, Pb; Y = B, Al, Ga, In, Tl; X = F, Cl, Br, I). In: *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997), S. 6648–6655
- [122] KROSSING, I. ; BIHLMEIER, A. ; RAABE, I. ; TRAPP, N.: Structure and Characterization of $\text{Cl}_3^+[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^-$; Lewis Acidities of CX_3^+ and BX_3 . In: *Ang. Chem. Int. Ed.* 42 (2003), S. 1531–1534
- [123] PERVOVA, Yu. V. ; KOROBV, M. V. ; SIDOROV, L. N.: Enthalpies of Bond Rupture in $\text{AlCl}_n\text{F}_{4-n}^-$ Anions. In: *Zhur. Fiz. Khim.* 66 (1992), S. 1199–1204. – *Russ. J. Phys. Chem.*, S. 635–640
- [124] TRUSOV, V. I. ; SOVOROV, A. V. ; TARASOVA, A. S.: Termodinamicheskoye izucheniye paroobraznykh monoammiakatov $\text{InCl}_3 \cdot \text{NH}_3$ i $\text{InBr}_3 \cdot \text{NH}_3$. In: *Zhur. Neorg. Khim.* 21 (1976), S. 3102–3106
- [125] ZHURAVLEVA, L. V. ; NIKITIN, M. I. ; SOROKIN, I. D. ; SIDOROV, L. N.: Mass Spectrometric Determination of the Enthalpies of Dissociation of Gaseous Complex Fluorides into Neutral and Charged Particles. VIII. $\text{MF} \cdot \text{GaF}_3$ Systems M = Li, Na, K, Rb, Cs. In: *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* 65 (1985), S. 253 ff.
- [126] AHLRICH, R. ; BÄR, M. ; HÄSER, M. ; HORN, H. ; KÖLMEL, C.: Electronic Structure Calculations on Workstation Computers: the Program System TURBOMOLE. In: *Chem. Phys. Lett.* 162 (1989), S. 165. – In dieser Arbeit wurde TURBOMOLE Version 5.6 vom 10.12.2002 benutzt

- [127] JENKINS, H. D. B. ; KROSSING, I. ; PASSMORE, J. ; RAABE, I.: A computational study of Sb_nF_{5n} ($n = 1 - 4$). Implications for the fluoride ion affinity of $n\text{SbF}_5$. In: *J. Fluorine Chem.* 125 (2004), S. 1585–1592
- [128] BERRY, R. J. ; BURGESS JR., D. R. F. ; NYDEN, M. R. ; ZACHARIAH, M. R. ; MELIUS, C. F. ; SCHWARTZ, M.: Halon Thermochemistry: Calculated Enthalpies of Formation of Chlorofluoromethanes. In: *J. Phys. Chem.* 100 (1996), S. 7405–7410
- [129] WANDER, A. ; SEARLE, B. G. ; BAILEY, C. L. ; HARRISON, N. M.: The Structure of the $\alpha\text{-AlF}_3(0001)$ Surface. (2005). – eingereicht zur Publikation
- [130] KEMNITZ, E. ; KOHNE, A. ; GROHMANN, I. ; LIPPITZ, A. ; UNGER, W. E. S.: X-Ray Photoelectron and X-Ray Excited Auger Electron Spectroscopic Analysis of Surface Modifications of Chromia during Heterogeneous Catalyzed Chlorine/Fluorine Exchange. In: *J. Catal.* 159 (1996), S. 270–279
- [131] WANDER, A.: *unveröffentlichte Resultate*
- [132] GOMES, J. R. B. ; MOREIRA, I. de P. R. ; REINHARDT, P. ; WANDER, A. ; SEARLE, B. G. ; HARRISON, N. M. ; ILLAS, F.: The structural relaxation of the $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ – an investigation of potential errors. In: *Chem. Phys. Lett.* 341 (2001), S. 412–418
- [133] JCPDS-ICDD – International Centre for Diffraction Data: *PDF-2 Database (Sets 1–51 plus 70–89)*. PA 19073-3273 U.S.A., Release 2001. – PCPDFWIN Version 2.2
- [134] SHELDRICK, G. M.: *SHELXS-97. Program for the solution of crystal structures*. Deutschland: Universität Göttingen, 1997
- [135] SHELDRICK, G. M.: *SHELXL-97. Program for the refinement of crystal structures*. Deutschland: Universität Göttingen, 1997
- [136] KROSSING, I.: *private Kommunikation*
- [137] HIBBERT, T. G. ; TUCK, D. C. ; WADE, K.: Use of perfluorodecalin as a reaction medium for the preparation of anhydrous metal bromides. In: *Inorg. Chem.* 36 (1997), S. 746
- [138] DE PAPE, R. ; FERREY, G.: A new Form of FeF_3 with the Pyrochlore Structure: Soft Chemistry, Crystal Structure, Thermal Transitions and Structural Correlations with the other Forms of FeF_3 . In: *Mat. Res. Bull.* 21 (1986), S. 971–978
- [139] WALLWORK, S. C. ; WORRALL, I. J.: The crystal structure of Gallium trichloride. In: *J. Chem. Soc.* (1965), S. 1816–1820

Danksagung

Meinem Betreuer Herrn Prof. Dr. E. Kemnitz danke ich für die Überlassung des interessanten Themas sowie die sehr gute Betreuung und Unterstützung während der Anfertigung dieser Arbeit. Ich danke weiterhin dem gesamten Arbeitskreis für die gute Zusammenarbeit, besonders Frau S. Bäßler für die Durchführung der Photoakustik- und TPD-Messungen, Frau E. Lieske für die technische Unterstützung, Herrn Dr. S. I. Troyanov für die Bestimmung der Kristallstrukturen, Herrn Dr. M. Feist für die thermoanalytischen Messungen, Frau Dr. H. A. Prescott, Frau K. Scheurell, Herrn M. Ahrens, Herrn Dr. U. Groß und Herrn Dr. S. Rüdiger für die fachlichen Diskussionen sowie allen weiteren nicht namentlich genannten Mitarbeitern für die angenehme Arbeitsatmosphäre.

Ich danke Herrn Prof. R. Stößer und seinem Arbeitskreis für die Aufnahme der ESR-Spektren und die guten Ideen und Denkanstöße, insbesondere Frau Dr. A. Zehl für die Durchführung vieler Messungen und Frau Dr. G. Scholz für die theoretische Unterstützung.

Ich danke Frau Dr. G. Scholz, Herrn Dr. D. Heidemann und Herrn Dr. A.-R. Grimmer für die oftmals mühevollen Messungen der Festkörper-NMR-Spektren.

Herrn Prof. Dr. J.-Y. Buzaré und Herrn Dr. G. Silly (Université du Maine, Le Mans, Frankreich) danke ich ebenfalls für die Aufnahme von Festkörper-NMR-Spektren, die sehr anregenden Diskussionen, die fruchtbare Zusammenarbeit und die zeitaufwändige Auswertung der Quadrupolverteilungen.

Herrn Dr. S. L. M. Schröder (University of Manchester, England) danke ich für die gute Zusammenarbeit bei der zeit- und nervenraubenden Durchführung der Röntgenabsorptionsspektren. Herrn Dr. J.-D. Grunwaldt und Herrn S. Hannemann (ETH Zürich, Schweiz) danke ich für die Messung von Röntgenabsorptionsspektren der Bromkante.

Herrn G. Schnakenburg danke ich für die Hilfe bei den quantenchemischen Berechnungen und das klaglose Hinnehmen von Rechnerabstürzen.

Meinen Praktikanten Frau A. Melikyan, Frau D. K. Strohbach, Herrn H. Blumenthal, Herrn S. Hainke und Frau U. Erlekmann danke ich für die vielen Zusatzen.

Ich danke meinen Eltern für die Förderung meines naturwissenschaftlichen Entwicklungsweges sowie meiner Freundin Eva für die mentale Unterstützung.

Lebenslauf

Zur Person

| | |
|------------|----------------|
| Name | Thoralf Krahle |
| geboren am | 12.12.1975 |
| | in Halle/Saale |

Schulbildung

| | |
|-----------------|---|
| 09.1982–08.1984 | Polytechnische Oberschule „Dr. Martin Luther“, Halle/Saale |
| 09.1984–08.1988 | Polytechnische Oberschule „Dr. Kurt Fischer“, Halle/Saale |
| 09.1988–08.1990 | Polytechnische Oberschule „Anton Saefkow“, Berlin |
| 09.1990–06.1995 | Erweiterte Oberschule „Heinrich Hertz“, später Heinrich-Hertz-Gymnasium, Berlin |
| 06.1995 | Abitur am Heinrich-Hertz-Gymnasium, Berlin |

Zivildienst

| | |
|-----------------|---|
| 10.1995–09.1996 | Zivildienst in der Franz-Volhard-Klinik, Berlin |
|-----------------|---|

Hochschulbildung

| | |
|-----------------|---|
| 10.1996–09.1998 | Chemie-Grundstudium an der Humboldt-Universität zu Berlin |
| 10.1998–02.1999 | Auslandsstudium (ERASMUS) an der Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Poznań, Polen |
| 03.1999–02.2002 | Chemie-Hauptstudium an der Humboldt-Universität zu Berlin |
| 02.2002 | Abgabe der Diplomarbeit im Fach Anorganische Chemie, angefertigt im Arbeitskreis von Prof. Dr. E. Kemnitz |

Berufliche Tätigkeit

| | |
|--------------|--|
| seit 02.2002 | Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin |
|--------------|--|

Selbständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, die vorliegende Arbeit selbständig ohne fremde Hilfe verfaßt und nur die angegebene Literatur und Hilfsmittel verwendet zu haben.

Thoralf Krah
10. Juni 2005